



TITLE:

上下水の酸化処理に関する2,3の研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

中西, 弘

CITATION:

中西, 弘. 上下水の酸化処理に関する2,3の研究. 京都大学, 1967, 工学博士

ISSUE DATE:

1967-09-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r1063>

RIGHT:

上下水の酸化処理に関する 2.3 の研究

昭和41年12月

中 西 弘

上下水の酸化処理に関する 2.3 の研究

昭和41年12月

中 西 弘

目 次

上下水の酸化処理に関する 2, 3 の研究

結 論

第 1 節 上下水処理における酸化反応の重要性と意義	1
第 2 節 本論文でとりあげる問題	2
第 1 編 上水道施設における塩素殺菌処理に関する研究	
第 1 編の概説	5
第 1 章 塩素殺菌処理に関する基礎的研究	7
第 1 節 塩素処理と酸化還元電位	7
1-1 塩素殺菌処理における酸化還元電位測定の意義	7
1-2 塩素水の酸化還元電位と化学作用の理論	7
1-3 塩素水とくに結合塩素の酸化還元電位と pH とに関する実験的 研究	10
1-4 不連続点塩素処理と酸化還元電位 との関係	15
1-5 酸化還元電位測定による塩素注入量決定の方法	21
第 2 節 残留塩素の残留効果に関する研究	24
2-1 残留塩素の安定性	24
2-2 細菌類の復活現象について	31
第 2 章 実施設における塩素殺菌管理に関する研究	
第 3 節 前塩素処理に関する研究	34
3-1 前塩素処理の目的	34
3-2 凝集沈殿池 での細菌除去と前塩素処理の効果	34
3-3 急速ろ過池における細菌除去と前塩素処理 の効果	39
3-4 前塩素の適正注入量に対する考察	41
第 4 節 給配水施設の残留塩素と後塩素処理	42

4-1	後塩素処理と給配水施設における残留塩素との関係	42
4-2	給水栓に残留塩素が見出されない場合の水質	51
4-3	浄水場における後塩素処理と末端給配水タンクの塩素管理	54
第1編の総括		57
第2編 接触酸化法を中心とした鉄・マンガン除去の研究		
— 特にマンガンの除去について —		
第2編の概説		63
第3章 接触ろ過法によるマンガン除去の基礎的研究		
第1節 従来の接触ろ過法と改良(連続式)接触ろ過法の特長		65
1-1	接触ろ過法の従来の研究	65
1-2	改良(連続式)接触ろ過法の特長	67
第2節 改良接触酸化法の理論的研究		69
2-1	除鉄, 除マンガン反応の酸化還元電位	69
2-2	接触酸化法の化学反応と固体, 液体接触反応	74
2-3	連続式接触ろ過法の理論解析	77
第3節 改良接触酸化法の基礎実験および中間実験		83
3-1	マンガン砂の製造法	83
3-2	除マンガン基礎実験	85
3-3	中間実験(そのⅠ) …… 実験の概要と不連続除マンガン実験	92
3-4	中間実験(そのⅡ) …… 塩素を用いた連続除マンガン実験	97
3-5	中間実験(そのⅢ) …… 空気あるいは緑藻類の同化作用を利用した 連続除マンガン実験	106
3-6	連続式接触ろ過法の理論式における定数と設計基礎諸元の推定	110
第4章 接触酸化法による鉄, マンガン除去の応用研究		
第4節 鉄, マンガン, アンモニアなどを含む複雑な原水に対する接触ろ過法の 適用およびオゾン酸化について		114
4-1	鉄, アンモニアなどを含む場合の接触ろ過法	114
4-2	オゾン酸化による除マンガン	117
第5節 改良接触ろ過法の実施設への応用		120

5-1	京都市淀浄水場の除マンガン処理への応用	120
5-2	本法による各地の除マンガン施設	128
第6節	接触沈殿法によるマンガンの除去	129
6-1	基本原理	129
6-2	実験研究	132
6-3	考察と要約	136
第7節	接触酸化法とその他の除マンガン諸法との効率, 経済性の比較	138
7-1	建設費, 維持管理費	138
7-2	各処理法のマンガン除去効率の比較	143
7-3	接触酸化法における過マンガン酸カリと塩素との技術上の比較	144
7-4	総合的な比較	145
7-5	接触酸化法によるマンガン除去と濁度除去	147
第2編の総括	148
第3編	活性汚泥法による下水浄化に関する研究	
第3編の概説	153
第5章	活性汚泥法微生物反応に関する基礎的研究(その1)	156
第1節	汚水水質示標と汚水の微生物浄化示標との研究	156
1-1	汚濁性有機物の示標	156
1-2	下水処理示標としてのBOD ₅ の検討	171
第2節	活性汚泥の活性度測定法	180
2-1	活性汚泥の浄化能力測定の意義	180
2-2	基質(BOD)除去および代謝(呼吸)活性度測定条件の検討 (そのⅠ)	183
2-3	基質(BOD)除去および代謝(呼吸)活性度測定条件の検討 (そのⅡ) — 基質濃度の影響 —	189
2-4	基質(BOD)除去および代謝(呼吸)活性度測定条件の検討 (そのⅢ) — 基質除去速度と基質代謝にともなう酸素吸収との関係 —	194
2-5	活性度測定装置としての大型 Warburg 検圧装置と活性度の表示	197
第3節	種々の汚泥の活性度と微生物反応の進行する過程における活性度の変化 ..	201

3-1	種々の汚泥の活性度	201
3-2	基質 (BOD) 除去および代謝 (呼吸) 活性度と他の活性表示指標との 関係	207
3-3	微生物反応の進行する過程における活性度変化	211
第6章 活性汚泥法微生物反応に関する基礎的研究 (そのⅡ)		
第4節	活性汚泥微生物反応の動力学 (Kinetics)	226
4-1	酵素反応の動力学	226
4-2	大型 Warburg 検圧装置と散気式エアレーション装置との比較	230
4-3	溶解性の有機物の除去および代謝に関する活性汚泥微生物反応の動力学	235
4-4	活性汚泥微生物反応に対する浮遊物の影響	251
第5節	活性汚泥の浄化能力と培養, 環境条件に関する 2, 3 の検討	260
5-1	概 説	260
5-2	温度の影響	263
5-3	pH の影響	271
5-4	銅イオンに対する影響	283
5-5	基質の種類と浄化能力との関係	287
5-6	好気性消化過程における汚泥構成物質の変化	293
第7章 流通系における活性汚泥法下水浄化反応に関する研究		
第6節	エアレーションタンクの混合特性と流入, 流出水質の応答関係	296
6-1	エアレーションタンクの混合モデル	296
6-2	流入水質と流出水質との応答関係	303
第7節	実施設における下水浄化機能に関する研究	310
7-1	都市下水処理場流入下水水質と処理水質について	310
7-2	活性汚泥法各法の比較および 2, 3 の設計, 運転管理指標に対する 考察	316
7-3	上水処理を対象にした下水 3 次処理の検討	325
第3編の総括		332
結 論		
第1節	本研究における主要な成果	336
第2節	結 語	340

第 1 節 上下水処理における酸化処理の重要性と意義

自然界における水の循環サイクルにおいて、降水となる最初の水にはほとんど何も含まれていない。しかしながら、幸か不幸か水はあらゆる物質の媒体であり、地表に達する水においても、すでに大気中の酸素や窒素あるいは塵埃や煤煙を含み、地表を流れ、地中に滲透し、人間に利用される間にさらに多くの無機塩類や汚濁性の有機物を溶解し、けん濁物質をとまなっている。

こうして水に加えられた溶解性物質や浮遊性物質は 2 種類に分類せられる。1 つは水の循環サイクル中に自然が与えるものであり、地下水中の硬度、鉄、マンガンあるいは海水中の塩分などがこれに属し、このうち人間生活にとつて都合の悪いものを自然汚濁物質と呼ぶことにする。他の 1 つは人類がその生活活動の過程において水中に排除するものであり、これは人為的汚濁物質である。

生産活動が活発になり、人間生活が向上するにつれて、人類が利用する水の量は著しく増加し、同時に水に与えられた人為的な汚濁物質の量もまた急激に増加してきた。ところで、もともと淡水資源は地球上の水の約 3 % であり、そのうち $1/3$ は水である¹⁾から資源的にとばしいうえ、資源そのものが存在しているので、増大する水需用に追いつかなくなつてきている。この増大する水需用をまかなうための解決は 1) 河湖貯水能力の増加、2) 導水能力の増加（遠距離送水を含む）などの新水源の開発と、3) 廃水の再利用を含めて用水処理能力の増加に期待するが、処理なしで利用できる水資源はきわめて僅かであるから用水処理の占める役割は非常に高くなる。一方、人類が廃水中に加えた人為的な汚濁物質の処理は人類の当然の義務であり、廃水中の汚濁物質が水産物、肥料物、用水水源や環境衛生上にきわめて大きな影響を与えていることはここに改めて述べるまでもない。

広い意味での水処理は使用目的に応じて、自然汚濁、人為的な汚濁を含めた汚濁物質の除去のみならず、水への有用物質の添加をも意味するが、水処理の歴史はまた人間生活の向上の歴史であつた。上水浄化における偉大な発明は砂ろ過、薬品凝集剤、塩素殺菌などであり、これらにより人間は多くの水系伝染病から自らをまもることはできた。またイオン交換樹脂の発明は純度の高い水の経済的な製造に大いに役立った。さらに活性汚泥法のような微生物処理法の

開発は有機質汚濁防止に威力を発し、環境浄化に大きく貢献している。

こうした水処理の技術は絶えず向上し、また向上させねばならないが、上水および下水の処理において酸化処理の占める役割はきわめて大きい。すなわち、水処理は大きく分けて、浮遊物質の除去、溶解性有機物質の除去、無機塩類の除去、細菌類の除去に分類されるが、このうち、溶解性有機物質の除去、細菌類の除去および無機塩類中の鉄、マンガンの除去などは酸化処理が受けもつ。前者は微生物による生物酸化反応であり、後2者は化学酸化である。その他、色度の除去、臭気臭の除去、シアン類の除去あるいは下水汚泥の湿式燃焼や焼却処理などもまた酸化処理に属する。

目的にみても酸化処理の受けもつ水量は非常に多い。それは上水道のすべてと下水道の大部分を占めている。すなわち、上水浄化における殺菌処理は「必要欠くべからざるもの」であり、すべての上水は塩素殺菌することが義務づけられている。また地下水は地方都市の有力な水源であり、地下水の処理では鉄、マンガン対策が第一位に数えられる。一方、河川汚濁、環境悪化の元凶は何といつても都市下水、工場排水中の有機物であり、その処理は活性汚泥法などの微生物酸化法が中心である。このほか次第に悪化する表流水水源に対処して新しい浄化法の開発が急がれるが、この際最も有力な手段を提供するものは化学酸化あるいは微生物酸化法である。また、下水処理の際に生じる膨大な下水汚泥の処分についても消化法に代つて炭化、燃焼法が脚光をあびている。

このように酸化処理を除いて水処理は考えられない。すなわち、酸化処理は凝集沈殿、ろ過の物理処理とならんで水処理の主要な処理法の1つである。

第2節 本論文でとりあげる問題

本論文でとりあげる問題は3編に分かれる。

第1編は上水道施設における塩素殺菌処理に関する研究である。塩素殺菌はすでに半世紀以前に開発せられ、現在の上水浄化における細菌除去の最も確実なる手段として世界的に用いられており、わが国でも上水道では唯一無二の殺菌剤として法的にもこれを強制している。

終戦直後駐留軍の影響もあつて塩素処理が非常に強調されたことは水道人ならば古い記憶にとどめられている。しかしながら最近また塩素処理は脚光をあびてきた。それは水道水源の急激な悪化にともない現在の上水浄化の限界が叫ばれ、塩素殺菌が最後の手段となつてきているからである。他の1つは塩素が緩化剤として細菌除去以外の目的に使用されてきたことである。これは第2編の研究とも密接な関係をもっている。このような意味においてこれまでも塩素殺

菌処理に関する基礎ならびに応用研究は数多く報告されてきた。しかしながら問題はそれで解決されたのではない。著者は新しい観点から塩素処理をながめてきた。すなわち，その第1は塩素処理における酸化還元電位の概念の導入である。第2は前塩素処理の効果に対する解析である。第3は塩素の残留効果に関する基礎研究であり，第4は第3の研究結果を給配水施設の塩素管理と結びつけたものである。これらはいずれも上水道施設の塩素殺菌処理に新しい境地を開くものである。

第2編は接触酸化法を中心とした鉄，マンガン除去の研究（特にマンガンの除去）である。マンガンは鉄に比して酸化され難く，マンガンの定量そのものが面倒なこともあり，本研究以前には効率の良いかつ経済的な処理法は確立されていなかった。特に鉄，マンガンの障害のある地下水を原水とするところは規模の小さい地方水道であつたこともその原因の1つに数えられる。本編の研究は旋浄水場除マンガン施設の改善という現実的な問題から出発したがその経験を生かし，接触酸化法を中心とした除マンガン法の効果的かつ経済的な処理法の確立およびその応用が第2編の主題となつている。第4章第7節で述べているようにこの研究結果により開発した改良接触ろ過法が処理効率においても経済性の点においても最有力であることが明らかとなつた。具体的に第2編の内容は除マンガン改良（連続式）接触ろ過法の特長，理論，実験，実用化，複雑な原水への利用，オゾン酸化，接触沈殿法への利用，除マンガン諸法の効率経済性の比較，などから成つている。

第3編は活性汚泥法による下水浄化に関する研究である。

同法が生物酸化法のチャンピオンとして都市下水を主体とした有機性排水の代表的な処理法であること，ならびにその意義や価値などについては明らかであり，改めてここで述べるまでもない。この活性汚泥法の浄化機能については未だ不明瞭な点が多く，そのことがこの種の処理装置の最適設計や維持管理操作の指針を樹立するための障害となつている。そこで第3編では活性汚泥法による下水浄化の基礎的な研究に主力を向けた。すなわち，活性汚泥法の中核となるエアレーションタンク内での活性汚泥微生物反応の基礎的研究である。それには下水基質の示標としてのBODの再検討，活性汚泥の浄化能力表示である活性度示標の確立とその測定，その結果に基づいた活性汚泥微生物反応式の構成，および環境培養条件の変化に対する活性度および反応速度の変化などが含まれている。また，こうした微生物反応速度式の研究と平行して流通系における巨視的混合，微生物反応速度式と混合現象との組合わせによる流入水質と処理水質との応答関係の理論計算，実施設における下水浄化機能，処理限界，3次処理などについても触れている。

以上本論文で取りあつた研究はいずれも酸化処理の代表的な問題であり、上下水処理における主要な研究項目である。

参 考 文 献

- 1) 用水廃水便覧編集委員会：「用水廃水便覧」，丸善株式会社，P. 5（1964）。

第1編 上水道施設における塩素殺菌処理に関する研究

第1編の概説

水を媒介とする病原菌は消化器系統のものが主であり、腸チフス、パラチフス、コレラ、赤痢、疫痢、下痢腸炎などがあげられるが、その他ワイル氏病、アメーバ赤痢、蛔虫、十二指腸虫なども水によつて伝播し得るものである。これら水系伝染病の予防は上水道設立の主目的の1つであり、たとえば、歴史的にみてもわが国近代式水道の起こりとして、明治20年当時の国の諮問機関である中央衛生会の「水道布設促進に関する建議文」において上下水道、特に上水道の普及が伝染病対策の基本施策であることを強調し、その普及のために政府の強い措置を要望している¹⁾ことから明らかである。

上水道の完成によつて水系伝染病による死亡率は減退したが、ひとたび浄水操作を誤まり、病原菌で汚染された水が給水されると、その配水区域全般にわたつて、速やかに伝染病が流行する危険性をはらんでいる。過去において水道汚染による伝染病流行の実例は枚挙のいとまがないが、最近の米国の統計によつても、1946年から1960年の15年間に米国内で228件の上水道に起因する病気と毒物中毒の発生があり、そのうち浄水場の運転不良によるものが35件、その74%が滅菌系統の不備によるものであり、配水系統の汚染によるものが38件となつている²⁾。また、わが国においても昭和32年8月に発生した吉備上水道の集団赤痢発生³⁾や昭和33年10月焼津市に発生した集団赤痢⁴⁾、あるいは昭和35年2月宮城県村田町上水道の集団赤痢発生⁵⁾などがその実例である。

水道汚染による病原菌伝播の原因は(1)上水水源の汚染、(2)浄水操作の欠陥、(3)配水系統での汚染などに大別されるが、第3節においても述べるように沈殿、ろ過などの浄水操作をいくら完全に行なつても完全な細菌除去の手段とはならず、塩素殺菌処理のみが水系伝染病を防ぐ唯一の確実な方法であることは疑う余地がない。ことに水源水質が極度に悪化し、浄水処理の限界に達しているような現状においては、塩素処理がますます重要となつてくる。著者は昭和31年4月から昭和36年3月まで京都市水道局水質試験所に勤務し、その間浄水場および給配水施設の水質管理の実務にたずさわつてきたが、その経験を生かし、塩素殺菌処理の基礎研究ならびに実際管理上の問題点などについて調査研究を行ない、その結果を第1編にま

とめた。

すなわち、第1章第1節では、上水道界では比較的新しい概念である酸化還元電位と塩素処理に関する基礎研究を行ない、結合塩素と遊離塩素の電位の比較および不連続点塩素処理と酸化還元電位の関係などについて論じた。この酸化還元電位の概念は第2編で述べる鉄、マンガン除去の研究においても重要な役割を有するものである。

また、第2節では後塩素処理の基礎研究として、残留塩素の安定性および消費速度、細菌の増殖と残留塩素の関係などについての研究を行なった。

第2章は第1章での基礎研究成果をもとにして上水道施設における実際面での塩素管理の機能を研究し、上水施設の塩素処理のありかたを論じたもので、第3節では、主として統計的な手法を用いて前塩素処理の解析を行ない、原水水質が悪化してきている現状において、前塩素処理が単なる沈殿・ろ過の補助的手段ではなく、独立して取りあつかわれるべき処理操作であると考えた。第4節では、給配水管での残留塩素と浄水場での後塩素処理との関係について研究を行ない、さらに残留塩素の消滅した場合の水質についても言及し、後塩素処理のあり方について論じた。

このように本編の内容は上水道施設における塩素管理の全問題を包括はしていないが、前塩素および後塩素処理の機能を追求し、適正な塩素注入率および維持すべき残留塩素濃度の合理的な決定に関する解析を行なったものである。

なお、本論文においては塩素殺菌処理に関する従来の研究成果の紹介は割愛した。

第 1 章 塩素殺菌処理に関する基礎的研究

第 1 節 塩素処理と酸化還元電位

1-1 塩素殺菌処理における酸化還元電位測定の意義

塩素処理に際し注入された塩素が遊離塩素であるか結合塩素であるかということが重要な意義を持つ。従来用いられているヨード法や O T A 法等の残留塩素測定法⁶⁾でも、あるていど遊離塩素と結合塩素との分離定量が可能ではあるが正確を期し難い。酸化還元電位 (O R P) はその系に加えられた酸化剤、還元剤の酸化力、還元力の強さをあらわす尺度であり、O R P を測定すれば遊離塩素と結合塩素における酸化力の相違により両者の区別がきわめて容易になる。しかも測定が簡単で自動化が可能である。特に不連続点塩素処理 (B P 処理) にあつて不連続点の検出が容易となると考えられる。しかしながら測定された電位は塩素系以外の酸化・還元物質の電位をも同時に測定するから、得られた結果が塩素に由来するものであり殺菌効果を有するものであるかどうかを検討しておく必要がある。幸いなことに上水浄化に際して塩素以外に高い電位を持つ酸化剤が存在することはほとんどないから、塩素処理において測定された電位は、まず塩素系に由来するものと考えてもたいした誤りがないと思われる。

以下本節では、塩素系の酸化還元電位の理論的検討と結合塩素と O R P と pH との関係、B P 処理と O R P との関係についての実験的研究結果および、酸化還元電位測定による塩素注入率決定の滴定法について述べる。

1-2 塩素水の酸化還元電位と化学作用の理論

1-2-1 空気と水との作用^{7) 8)}

塩素水には塩素、酸素および水が存在しているから、まず空気と水の作用とその酸化還元電位に触れてみる。

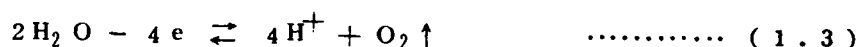
原則的には水は酸化、還元作用を有しており、水の酸化作用は式-(1 . 1) で示される。



この系の酸化還元電位 E ボルトは 1 気圧のもとで

$$E = E_0 + 0.03 \log \frac{[H^+]^2}{[H_2]} = 0.06 \log [H^+] = -0.06 \text{ pH} \quad \dots\dots\dots (1.2)$$

ここで E_0 : 標準酸化還元電位, $[H^+]$, $[H_2]$: 水素イオンおよび水素ガス濃度, となり, 触媒が存在しなければこの反応はきわめておそく, 強力な還元剤がない場合には無視できるほどである。一方水の還元作用は



であり, 溶液上の酸素の圧力が1気圧ならば, この系の電位 E は

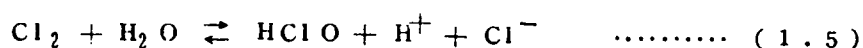
$$E = 1.23 - 0.06 \text{ pH} \quad \dots\dots\dots (1.4)$$

となるが, この場合も反応はごくおそくしか進行しない。

いま, 強力な酸化剤や還元剤が水に加わると, これらの酸化剤や還元剤は上記の酸化および還元反応をおこし, 水と反応してしまうので, 水溶液中には全く存在しないか, あるいは短時間のうちに消失してしまうかのいずれかである。このような性質があるため, 水はその中で生ずる酸化還元電位の大きさを酸化側でも還元側でも制限するように働いていることになる。つぎに塩素と水の作用について述べてみる。

1-2-2 塩素と水との作用⁷⁾⁸⁾

水に塩素ガスを溶かすとつぎのような反応がおこる。



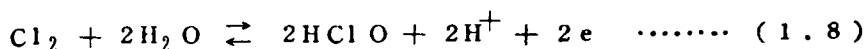
ここにおいて塩素は不均一化反応を示している。すなわち塩素は



のように不均一化し, 生じた Cl^+ は酸としての性質を持ち, 水中の OH^- と反応して $HClO$ となる。したがってpHが増加すると式-(1.6)が右側に進行し, 溶液中の Cl_2 はすべて水と反応し $HClO$ となる。



定量的には $HClO/Cl_2$ 系では



が成立し、その場合の E は

$$\begin{aligned} E &= 1.6 + 0.03 \log \frac{[\text{HClO}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_2]} \\ &= 1.6 - 0.06 \text{pH} + 0.03 \log \frac{[\text{HClO}]^2}{[\text{Cl}_2]} \quad \dots\dots\dots (1.9) \end{aligned}$$

となる。

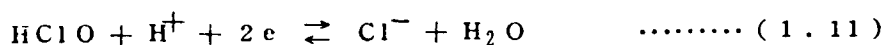
また、 Cl_2/Cl^- 系では

$$E = 1.4 + 0.03 \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} \quad \dots\dots\dots (1.10)$$

となる。

式-(1.9), (1.10) から $\text{pH}=0$, $E < 1.4 \text{ Volt}$ では Cl^- が Cl_2 より多く, $E = 1.4 \text{ Volt}$ では $[\text{Cl}_2] = [\text{Cl}^-]^2$, $1.4 \text{ Volt} < E < 1.6$ では Cl_2 が主に存在し, $E = 1.6 \text{ Volt}$ では $[\text{HClO}]^2 = [\text{Cl}_2]$, $E > 1.6 \text{ Volt}$ では HClO が主として存在することがわかる。pHが増加すると Cl_2 が存在する電位域は次第に小さくなる。また, $E = 1.4 \text{ Volt}$, $\text{pH} \approx 3.3$ では $[\text{HClO}]^2 = [\text{Cl}_2] = [\text{Cl}^-]^2$ となる。

$\text{pH} \approx 3.3$ 以上では式-(1.5)の反応は右に進行し, Cl_2 はほとんど HClO と Cl^- となる。この場合には

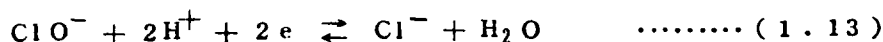


が成り立ち,

$$E = 1.5 + 0.05 \log \frac{[\text{HClO}] [\text{H}^+]}{[\text{Cl}^-]} \quad \dots\dots\dots (1.12)$$

となる。

また, HClO の $\text{pK} (= -\log K_i, K_i \text{ は解離定数})$ は 7.5 であるから, $\text{pH} 7.5$ 以上では



が成立する。

これらの関係から、電位と pH と塩素の形態を図示すれば図-1-(1) のようになる。

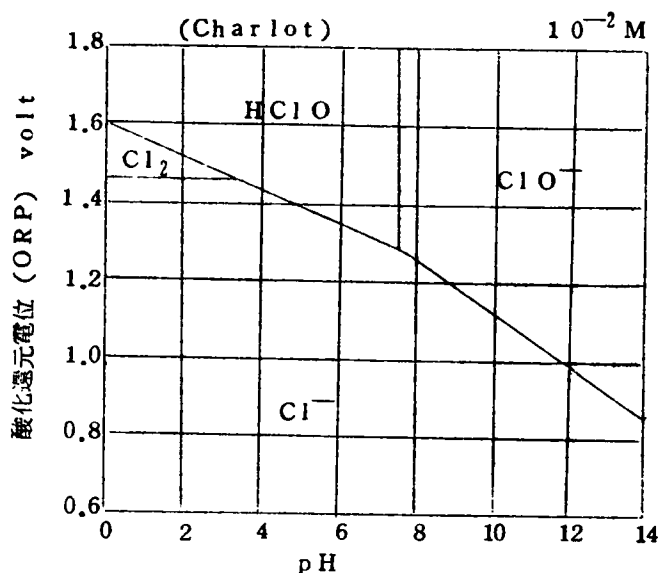


図-1-(1) 塩素系の酸化還元電位と pH との関係

塩素とアンモニアとの化合物、いわゆる結合塩素の酸化還元電位は 1-3 の実験結果に述べるように遊離塩素に比べて低い値を示す。

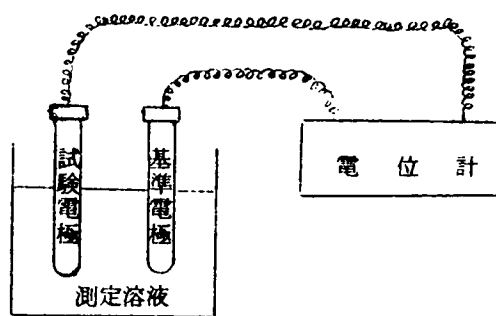
1-3 塩素水とくに結合塩素の酸化還元電位と pH とに関する実験的研究⁹⁾

1-3-1 実験の目的

1-2 で述べたように塩素と水、あるいは空気と水との間の ORP はある程度理論的に解析されているが、結合塩素の酸化還元電位については不明な点も多い。本節の研究目的からすれば、遊離塩素と結合塩素との区別が明確になり、しかも測定が簡単な方法を見出すことが重要である。そのためには実験によつて遊離塩素と結合塩素の電位の比較を行ない、両者の電位に顕著な差があり、ORP を測定することによつて遊離塩素と結合塩素の区別ができ、それが十分実用に供せられるか否かを確めることが必要である。

1-3-2 酸化還元電位の測定装置と測定方法

酸化還元電位測定には試験電極、基準電極、電位計の 3 つが必要であるが、その回路構成を図-1-(2) に示す。



図一 1 — (2) 酸化還元電位測定回路構成

試験電極には線状、らせん状、あるいは板状の白金、金、またはタングステンの電極がある。また基準電極には水素電極、甘汞電極、塩化銀電極などが使用されるが、甘汞電極が取りあつかいも簡単で最も広く利用されている。甘汞電極の基準電位は $254 - 0.4(t - 18) \text{ mv.}$ (t : 温度 $^{\circ}\text{C}$) である。

再現性のよい測定を行なうためには電極の保守が問題でとくに汚水を取りあつかう場合には注意が肝要である。通常試験電極の保守には電極表面をろ紙でよくこするとか硝酸や塩酸に浸すとかの方法がとられている。低い電位を測かるためには外界の空気をしや断し、密べい状態で測定する必要があるが、塩素のように空気と水との系のORPより高い電位を有するものではその必要はない。

本実験では電位計として堀場製作所製 HRL pHメーターM-3型、試験電極には線状の白金電極、基準電極には甘汞電極を使用した。試験液を 500 ml のビーカーに入れ、これに電極を投入してからよくかく拌し電位が落ちつくのを待つて測定を行なつた。なお、白金電極は測定ごとに蒸留水でよく洗い、ろ紙でよくぬぐい去つた。

この装置での酸化還元電位の測定はつぎの計算による。

$$E = E_1 + [0.254 - 0.0004(t - 18)] \quad \dots\dots\dots (1.14)$$

E : 酸化還元電位 Volt, E_1 : 電位計の読み, t : 温度 $^{\circ}\text{C}$

1-3-3 実験方法と実験結果

1-2で検討したように酸化還元電位 (ORP) は pH によつて変化するので、実験は塩素水に $\text{NH}_3\text{-N}$ (NH_4Cl を使用) を加えた場合の各 pH における ORP を測定した。塩素

濃度は 1.0, 5.0, 10.0, 15.0 ppm であり, $\text{NH}_3\text{-N}$ はそれぞれ 1.5, 2.5, 7.5, 15.0, および 3.5 ppm である。時間の経過とともに塩素とクロラミンの状態が変わり, それに応じて ORP が変わるがそれらの関係を図-1-(3), (4), (5), (6) および (7) に示す。

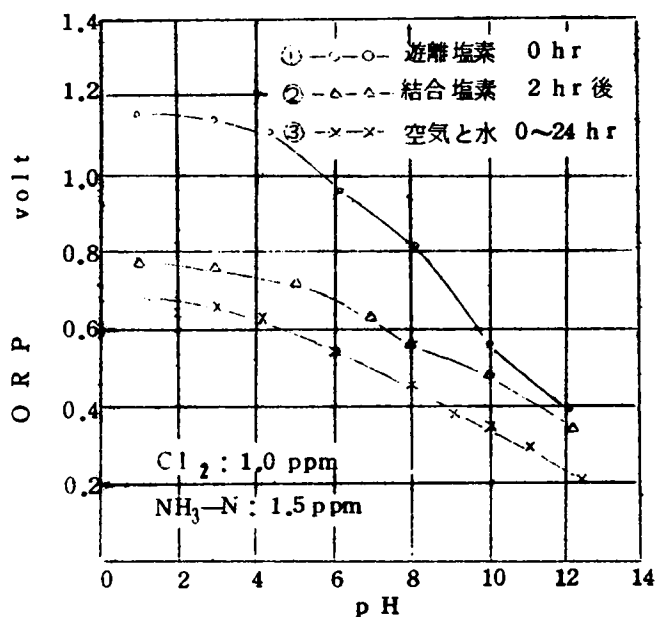


図-1-(3)
塩素のORPと
pH との関係

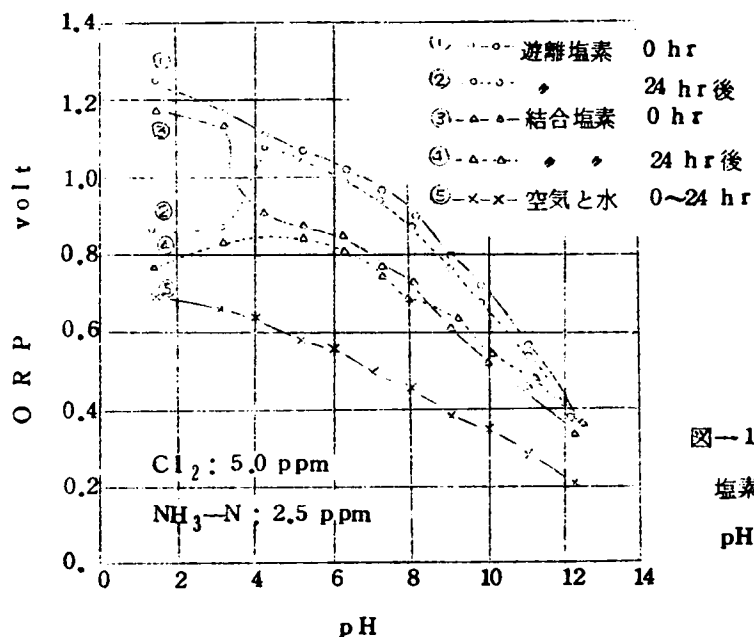
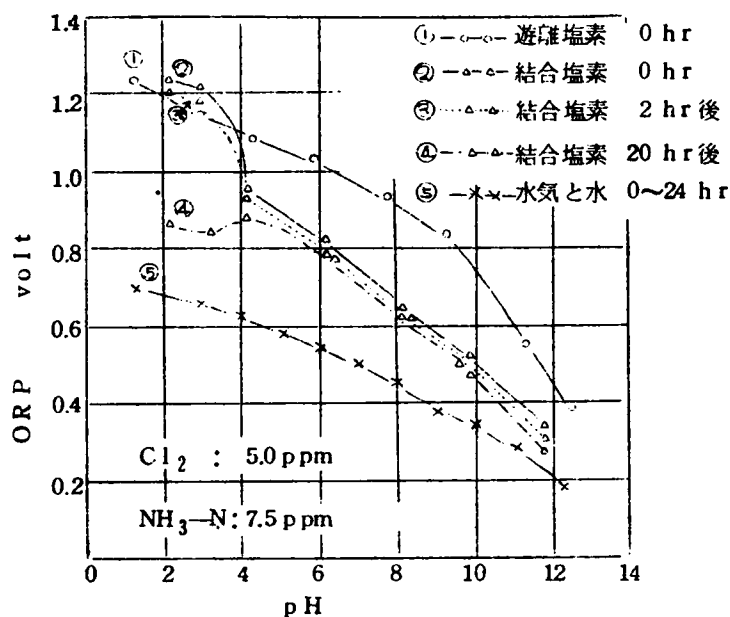
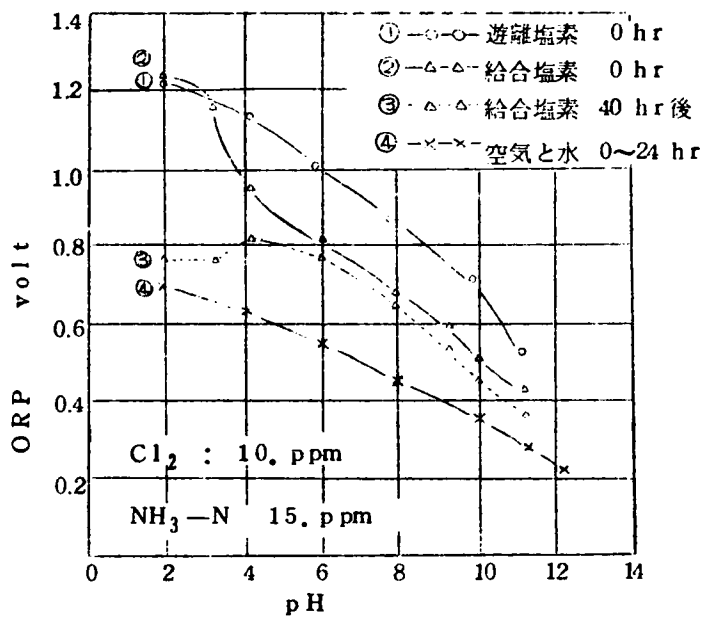


図-1-(4)
塩素のORPと
pH との関係



図—1—(5) 塩素のORPと pH との関係



図—1—(6) 塩素のORPと pH との関係

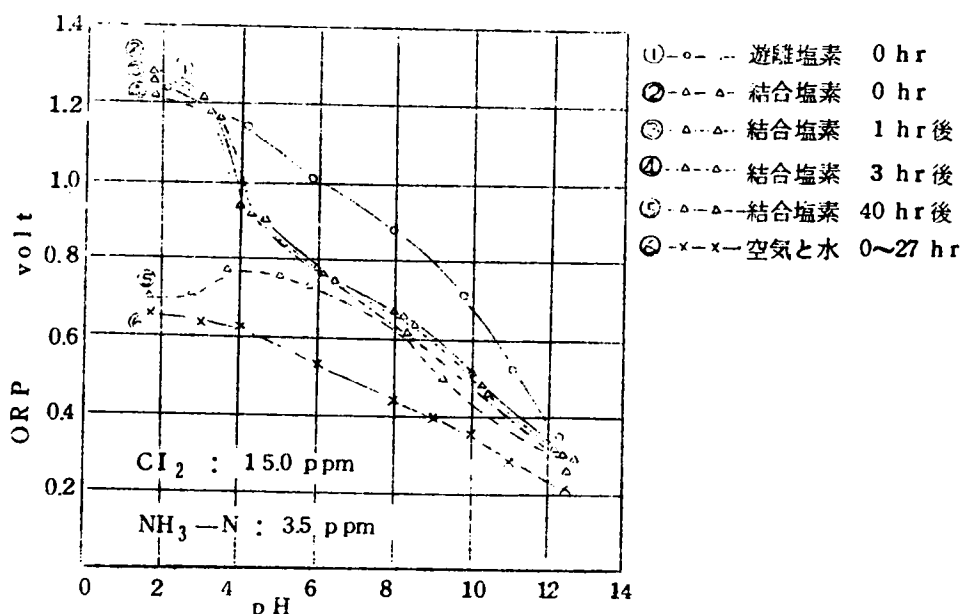


図-1-(7) 塩素のORPとpHとの関係

理論的には $\text{Cl}_2 : \text{NH}_3 - \text{N}$ の比が 71 : 14 (≒ 5 : 1) ppm でモノクロアミン, 10 : 1 でダイクロアミン, 15 : 1 でトリクロアミンが生成するが, Morris, Palin¹⁰⁾ や Baker¹¹⁾ が指摘しているように, 生成した結合塩素の大部分はモノクロアミンと推定される。実験の条件ではいずれも塩素に比して $\text{NH}_3 - \text{N}$ の割合が多く, 理論上遊離塩素は存在しない。実験の結果からつぎのことが認められる。

- (1) 遊離塩素のORPはpHの増加とともに減少する。このことは図-1-(1)に示したCharlotの図と一致し, 式-1-(9)から予測される結果である。
- (2) 塩素の濃度によりORPはあまり変わらない。これは水は強力な酸化剤, 還元剤と反応して, そのORPの大きさを制限する作用があるためである。
- (3) pH 3.0~3.5 以下では $\text{NH}_3 - \text{N}$ を加えない場合も加えた場合も同じ挙動を示し, $\text{NH}_3 - \text{N}$ の添加によってORPの低下は認められなかった。なお時間の経過とともにこのpH域では塩素単独の場合も, $\text{NH}_3 - \text{N}$ が共存している場合も, 他のpH域に比較して電位の低下が著しい。これらのことは 3.0~3.5 以下のpH域では式-1-(8)より明らかのように塩素は Cl_2 の形で存在し, 非常に不安定で速やかに大気中に消失すること, およびこのpH域では塩素と $\text{NH}_3 - \text{N}$ との反応が起らないことを示している。

(4) $\text{NH}_3\text{-N}$ を加えると pH 3.0~3.5 で急激な電位の低下があり、それ以上の pH では結合塩素の ORP は遊離塩素の ORP より低くその差は 150~250 mv 程度であった。

(5) 結合塩素の ORP は非常に安定しており、40 時間後においてもほとんど変化が認められない。

(6) 遊離塩素、結合塩素の ORP は空気/水系の ORP より高く両者の間に明瞭な差が認められる。

(7) 以上の結果から、中性付近で酸化還元電位が 0.8 Volt 以下であれば結合塩素、0.9 Volt 以上であれば遊離塩素ということになり、ORP を測定することにより両者の区別が簡単にできる。

1-4 不連続点塩素処理と酸化還元電位との関係

1-4-1 実験の目的

不連続点塩素処理 (BP 処理) における塩素注入量を決定するためには、すでに報告されているように基本的には注入塩素-残留塩素濃度曲線を求め、不連続点 (BP) の位置が決まる。^{12) 13) 14) 15)} また、式-(1.15) に示される $BP = a + bN$ なる算出式より求める^{14) 16)}ことも可能であるが、実際の浄水操作において、 $\text{NH}_3\text{-N}$ の量も時間的に変動し、定数 a , b は必ずしも一定でない。たとえば淀川表流水では $\text{NH}_3\text{-N}$ の経時変化において 1~4 倍の変動の値を示している。¹⁷⁾ したがって式-(1.15) によつて実際に塩素注入を行なうことはなかなか困難である。

$$BP = a + bN \quad \dots\dots\dots (1.15)$$

BP : 不連続点または臨界点 (CP) の位置 (注入塩素量 ppm),

N : 窒素量 ppm,

a, b : 定数, $\text{NH}_3\text{-N}$ では $a=0.45$, $b=7.73$, ロイシンでは $a=0.30$, $b=5.88$, アスパラギンでは $a=3.0$, $b=5.48$,
また、 $\text{NO}_2\text{-N}$ による臨界点 (CP) 生成の位置では $a=0.14$,
 $b=3.93$

そこで不連続点および臨界点における ORP の変化を明らかにし、ORP を測定することによつて BP および CP を見出す方法を検討するために実験を行なつた。

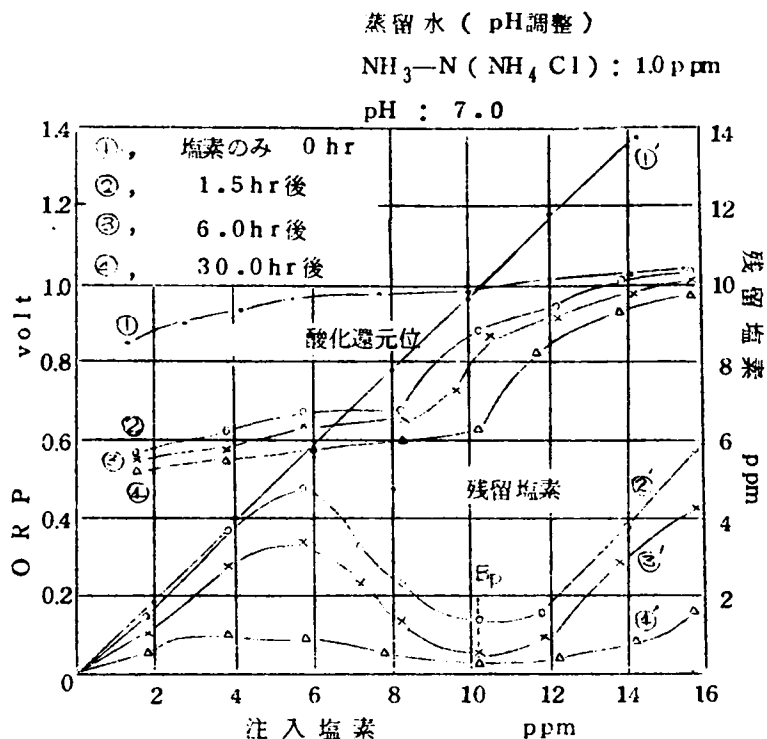
1-4-2 実験およびその結果

実験は pH を調整した蒸留水および京都市上浄水場ろ過水に $\text{NH}_3\text{-N}$ (NH_4Cl 使用), および $\text{NO}_2\text{-N}$ を加え, これに塩素を加えていつた場合の残留塩素量と ORP の時間的变化をしらべた。加えた $\text{NH}_3\text{-N}$ および $\text{NO}_2\text{-N}$ は 1.0 ppm であり, 残留塩素の測定はヨード滴定法によつた。それらの結果を図-1-(8), (9), (10), (11) および (12), (13) に示す。

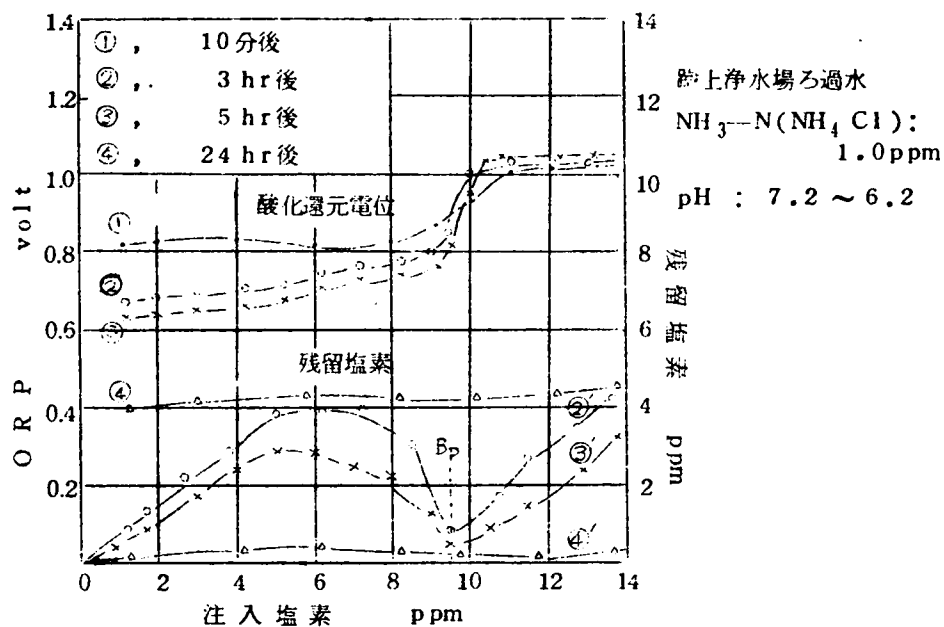
図-1-(8) は pH を 7.0 に調整 (磷酸緩衝液使用) して $\text{NH}_3\text{-N}$ を 1.0 ppm 加えた場合で, 残留塩素は時間の経過とともに低くなり, 注入塩素 10.2 ppm のところで BP が認められる。一方 ORP は塩素注入直後では注入塩素量によつてあまり変化せず 1.0 Volt 前後の高い値を示すが, 時間の経過とともに BP 点以前では急速に電位が降下し, BP 以前と以後では明瞭な電位の差が認められる。すなわち ORP は BP の少しまえから急激に上昇し BP を過ぎると再び電位は安定する。BP はちょうど電位の上昇点の中間に位置しているように思われる。図-1-(9) は上浄水場ろ過水での実験であるが, この場合も同様な傾向を示し BP は注入塩素 9.5 ppm 付近にあらわれ, この位置で ORP の急激な上昇が認められる。時間の経過とともに残留塩素は減少するが BP の位置は変らない。なお, この実験では pH を調整しなかつたので塩素注入により pH が低下し, 7.2 から 6.2 に変化している。pH の調整を行なわない場合には pH の影響も加わり BP 以前と以後との ORP の差はそう明瞭となる。図-1-(10) も pH 7.0 の実験であるがこの場合も図-1-(8), (9) と同様な傾向を示し, BP は注入塩素 10.2 ppm で認められ, この付近で ORP の急激な上昇が観察される。図-1-(11) は pH 3.0 (醋酸緩衝液使用) のときで, この場合は BP はあらわれない。すなわち, 1-3 の実験で明らかのように, pH 3.0 では Cl_2 と $\text{NH}_3\text{-N}$ とは反応せず, 結合塩素が生じないためと考えられる。ORP も塩素単独の場合と変らない。ただ時間が相当たつと (30 hr) ORP に変化が認められ BP 点らしきものがあらわれる。

図-1-(12) は $\text{NO}_2\text{-N}$ 1.0 ppm を含む水に塩素を加えたもので, pH 7.2~6.8 である。残留塩素の増加とともに電位は急激に上昇し, ORP の測定においても臨界点 (CP) が明瞭に認められる。亜硝酸塩の場合には結合塩素は生ぜず, 存在する残留塩素は遊離塩素である。すなわち, 注入塩素はまず亜硝酸塩の酸化に消費された後遊離残留塩素として存在する。

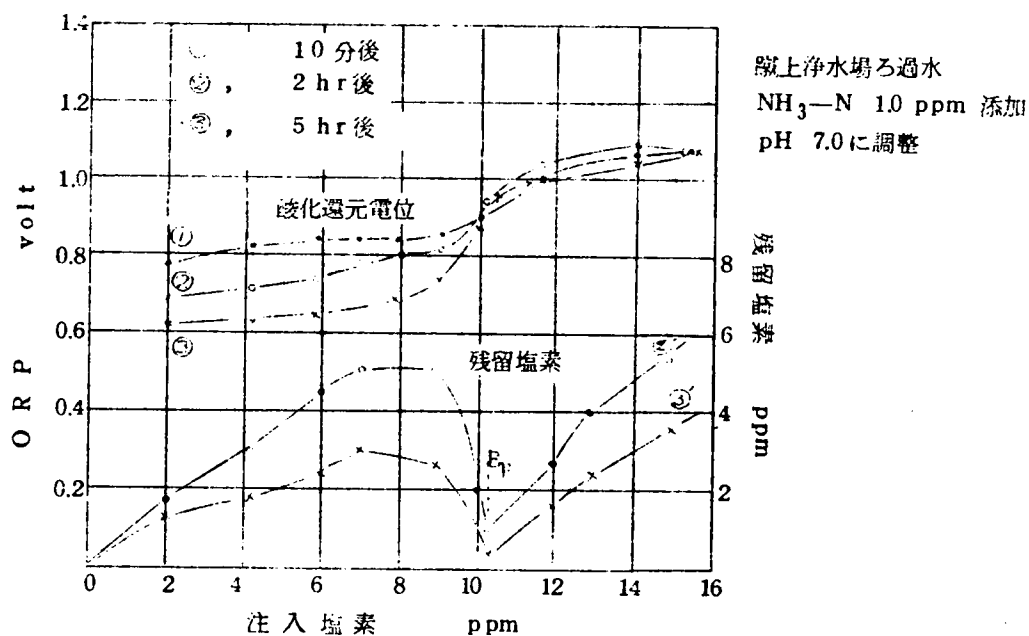
図-1-(13) は pH 4.0 での実験であり, 図-1-(12) の場合と同様 CP で電位の上



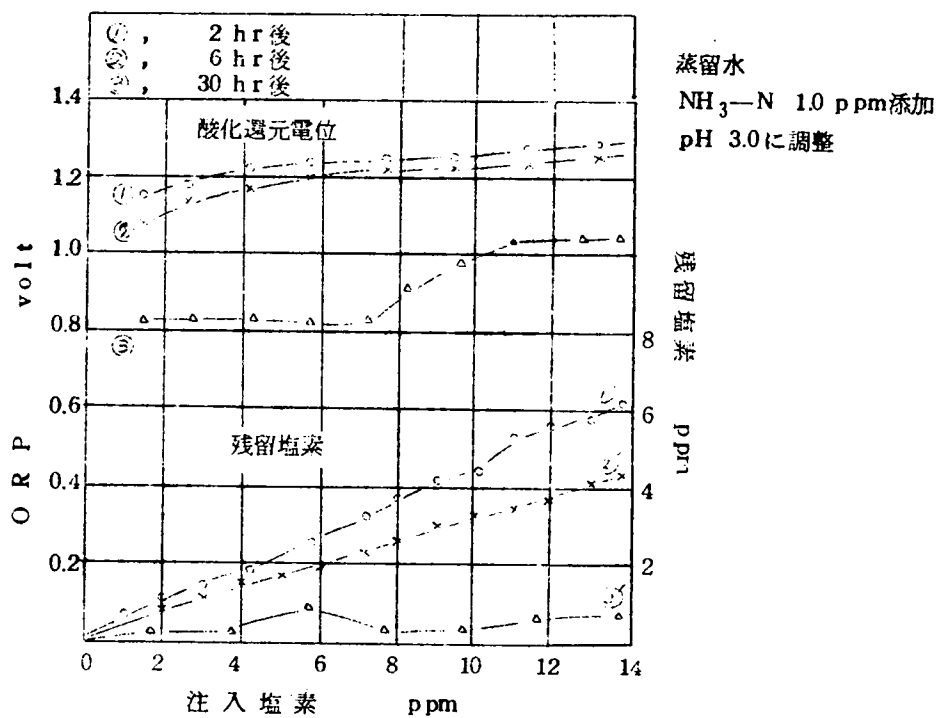
図一—(8) 不連続点塩素処理における注入塩素 , 残留塩素と酸化還元電位との関係。



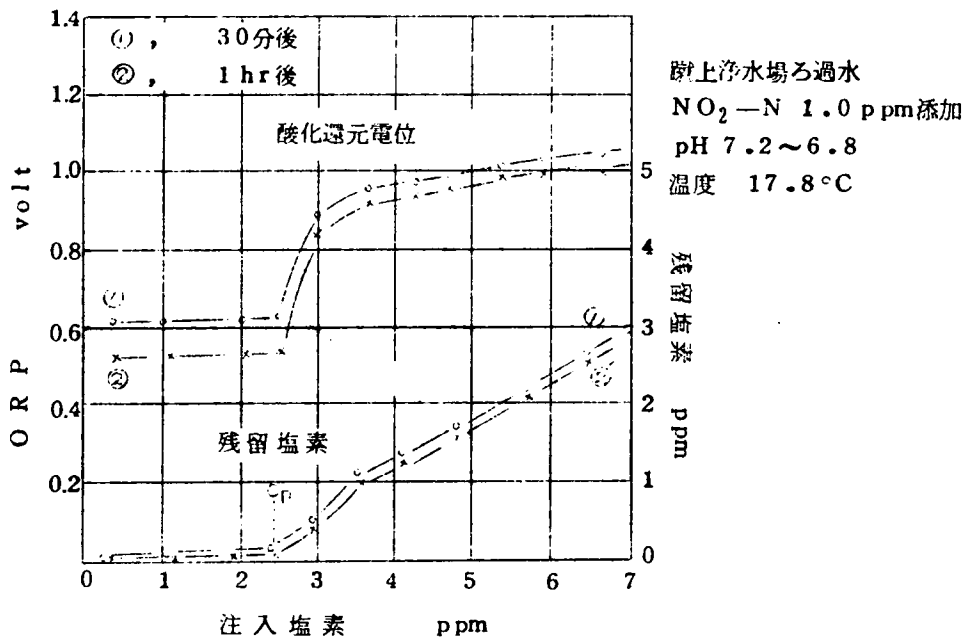
図一—(9) 不連続点塩素処理における注入塩素 , 残留塩素と酸化還元電位との関係



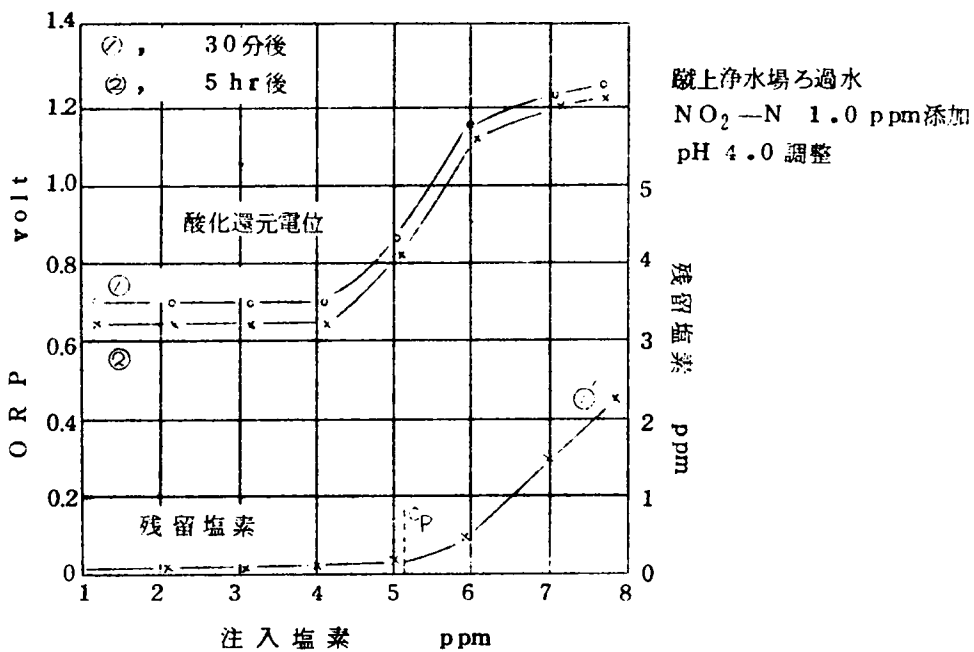
図一(10) BP 処理における注入塩素と残留塩素および ORP



図一(11) BP 処理における注入塩素と残留塩素および ORP



図一(12) 臨界点処理における注入塩素と残留塩素とORP



図一(13) 臨界点処理における注入塩素と残留塩素とORP

昇が認められる。すなわち、pH 4.0 でも Cl_2 と NO_2-N とが反応することを示している。

1-4-3 実験結果の整理

以上の実験結果からつぎのことが認められる。

- (1) 明瞭なBP現象の出現までにある程度の時間を要する。反応開始後、10分から30分後においてすでにBPが認められたが、はつきりしたBP現象を認めるまでにはさらに時間がかかる。普通安定するまでには3~5時間を要する。
- (2) BPの少し前からORPの急激な増加が認められ、BPを過ぎたところで電位は落ちつく、BPはちょうど電位上昇点の中間に位置していることが観察される。
- (3) 中性のpH域において、BP以前の結合塩素のORPは低く、0.8 Volt を越えていない。BP以後の遊離塩素ではORPは高く 1.0 Volt 以上に達する(もちろん、pHによつてORPの変わることを考慮に入れておかねばならない)。このことからORPを測定することによつて、BP以前の結合塩素か、BP以後の遊離塩素かを容易に判断することができる。
- (4) BP以前において、ヨード滴定法あるいはOT法によつて求めた注入塩素-残留塩素曲線は山型の曲線となり、BPで残留塩素は零に近づくが、ORPの測定ではこうしたORPの山型の変化は認められず、BP以前のORPは残留塩素量に関係なく、ほぼ一定の値を示し(厳密には漸増している)、BPでは逆に電位が上昇している。
- (5) 不連続点現象の出現はpHと密接な関係がある。中性pH域では明瞭なBPを認めるが、低いpH(3.0)ではBPは現われない。このことは1-3-3の実験結果からも推定される。
- (6) ORPの測定により、結合塩素と遊離塩素との区別は容易であるが、ORPにより直接塩素量を定量することはできない。これは水が強い酸化剤に対し、その中で生じるORPを制限するように働くためである。
- (7) NO_2-N を含む水では、そのCPにおいてORPの上昇が始まる。したがつてORPの測定によつてCPを知ることができる。しかし、明瞭なCPの出現までにはある程度の反応時間が必要である。この NO_2-N と塩素との化合物の電位(CP以前の電位)は低く、水/空気系の電位の中に包括されるので、結合塩素のように水/空気系の電位と遊離塩素の電位との中間の値を示さない。したがつて NO_2-N は他の塩素要求物質(いわゆる塩素要求値としてまとめられている物質)と同様の取りあつかいができる。

(8) BPと異なりCP現象は低いpHでも認められる。

以上、これらの実験結果から酸化還元電位の測定により容易に遊離塩素と結合塩素との区別ができること、あるいは不連続点の位置を知ることができることを明らかにした。この結果の応用は1-5で述べる。

1-5 酸化還元電位測定による塩素注入量決定の方法

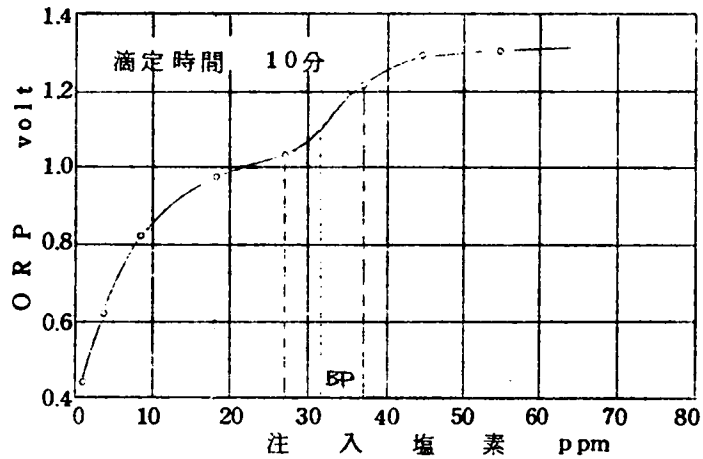
1-4の結果を利用してBP処理における塩素注入量決定の簡易法について検討する。この原理はORPを示標とした塩素水による酸化還元滴定である。

すなわち、塩素処理すべき水を容器に入れ、マグネチックスターラーでかく拌しながら、濃度既知の塩素水を徐々に滴下していく。この間のORPを測定し、電位が1.0 Volt以上で安定したところまでの滴定塩素量が、BP以後の値を示す所要塩素量となる。ただし、塩素と $\text{NH}_3\text{-N}$ との反応には時間を要するので滴定に時間をかけねばならない。いくつかの滴定結果を図-1-(14)、(15)に示す。

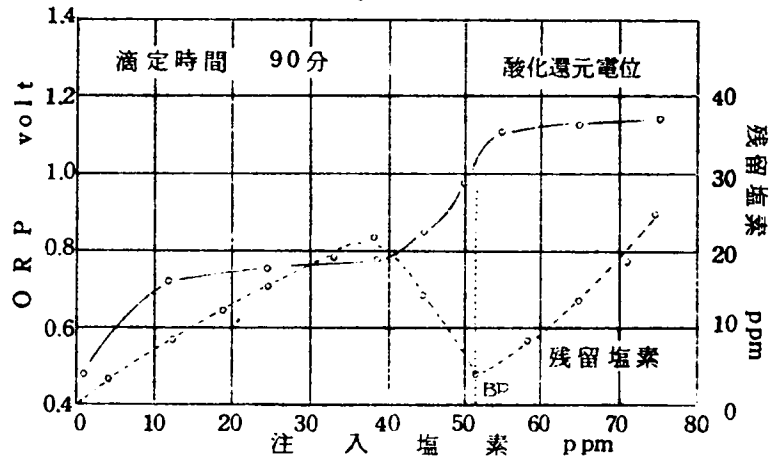
図-1-(14)は $\text{NH}_3\text{-N}$ を含む場合で、(1)は滴定所要時間10分の場合であり、このときにはまだ塩素と $\text{NH}_3\text{-N}$ との反応が完了していないので、明瞭なBPが現われていない。(2)は滴定所要時間90分であり、この場合には明瞭な電位の差が認められている。(3)、(4)はそれぞれ水温 50°C と 7°C のときで、滴定所要時間はいずれも90分であり、両図では明瞭なBPが認められている。図-1-(15)は $\text{NO}_2\text{-N}$ を含む場合で、滴定所要時間30分であり、明瞭なCPを認めている。

以上の滴定結果に示されるように、ORPを示標とする塩素の酸化還元滴定により、塩素の注入量が容易に決定される。しかしながら、 Cl_2 と $\text{NH}_3\text{-N}$ との反応速度がおそいことにより、滴定に時間をかけることが必要である。本実験では $\text{NH}_3\text{-N}$ では60分、 $\text{NH}_2\text{-N}$ では30分の滴定時間をかけたが、少なくとも滴定に30分程度の時間をかけることが必要である。

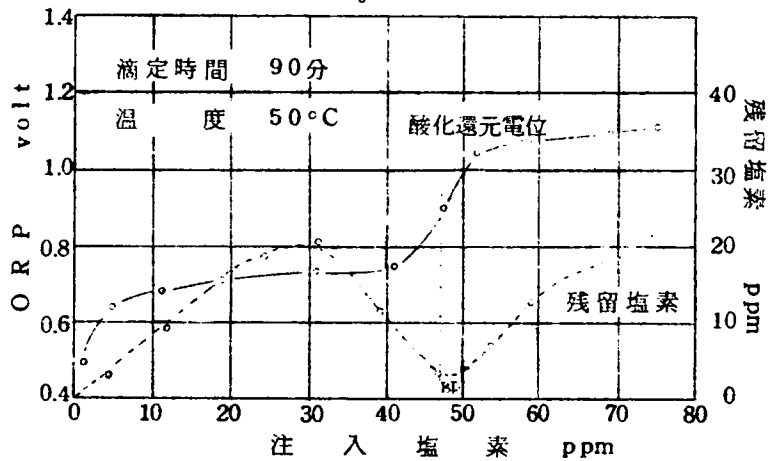
(1) 蹴上浄水場ろ過水, $\text{NH}_3\text{—N}$ 5.0 ppm, pH 6.0~7.0



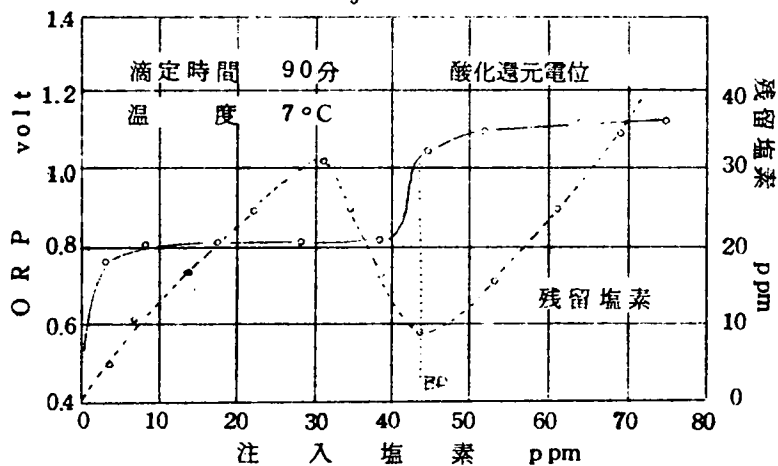
(2) 蹴上浄水場ろ過水, $\text{NH}_3\text{—N}$ 5.0 ppm, pH 6.5~7.5



(3) 蹴上浄水場ろ過水, $\text{NH}_3\text{—N}$ 5.0 ppm, pH 7.2~7.4

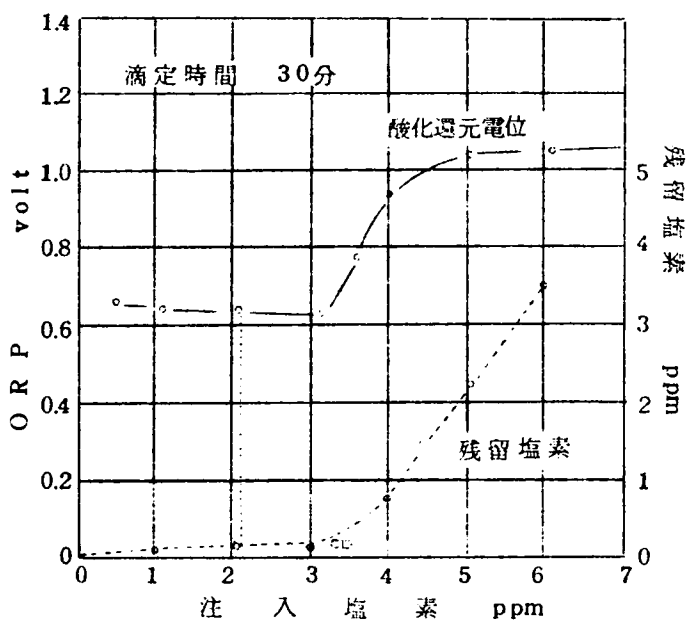


(4) 蹴上浄水場ろ過水, $\text{NH}_3\text{-N}$ 5.0 ppm, pH 7.2~7.4



図—1—(14) 塩素とアンモニア性窒素との酸化還元滴定

蹴上浄水場ろ過水, $\text{NO}_2\text{-N}$ 1.0 ppm, pH 7.4



図—1—(15) 塩素と亜硝酸性窒素との酸化還元滴定

第2節 残留塩素の残留効果に関する研究

2-1 残留塩素の安定性

2-1-1 研究の目的

一度塩素殺菌された浄水が、配水池から給水されるまでの給配水管内において、どの程度残留塩素を消費し殺菌能力が減退するかを知ることは、塩素管理上きわめて重要なことである。それは給配水施設での外部からの細菌汚染および一度殺菌された細菌類の復活現象防止という立場から重要な意義をもち、浄水場後塩素処理における残留塩素濃度決定のための基礎資料となるものである。しかしながら残留塩素の消費速度を意図して調査した例は皆無に近い。そこで残留塩素の消費速度を種々の条件において検討してみた。

2-1-2 残留塩素の消費速度に関する基礎実験および資料収集

残留塩素の消費速度はつぎの条件によつて変わることが考えられる。

(1) 残留塩素の形態、すなわち遊離塩素と結合塩素との区別、(2) 被酸化物の存在の有無、すなわち、塩素を消費する水中の溶存物質あるいは水の接触容器表面材料の種類、(3) かく拌、光など環境条件、などである。したがつて基礎実験もまた上記の条件を考慮して行なつた。すなわち、実験はまず塩素要求量のない水道水を対象にし、6～12 ppm の遊離塩素水と $\text{NH}_3\text{-N}(\text{NH}_4\text{Cl})$ 1 ppm に塩素 4 ppm を加えた結合塩素水を準備し、それぞれ 1 ℓ のビーカーに入れ、この試料を①静置、暗視野、②かく拌、暗視野、③静置、蛍光灯照射、④かく拌、蛍光灯照射などの条件に分け、それぞれについて残留塩素の経日変化をオルソトリチン法(OT法)により測定した。なおかく拌にはマグネティックスターラーを使用した。また、被酸化物を含む例として大腸菌を含む水に対する塩素消費についても2, 3実験を行なつた。

一方、残留塩素消費に対する文献調査として、塩素滅菌に対する基礎調査、新設配水管の塩素滅菌試験、給配水管材質の浄水におよぼす水質検査などの資料を整理して残留塩素の消費速度を求めた。

2-1-3 実験結果と収集資料の解析

実験結果を整理して縦軸に残留塩素の初濃度と t 時間後の濃度との比を対数目盛に、横軸に時間 t を普通目盛にプロットすれば図-1-(16), (17), (18), (19) のようになり直線関係が示される。一方、島貫の資料¹⁸⁾ から整理したものを図-1-(20) に、大阪市での新設配水管の塩素滅菌試験における配水管の残留塩素成績¹⁹⁾ から整理したものを図-1-(21) に

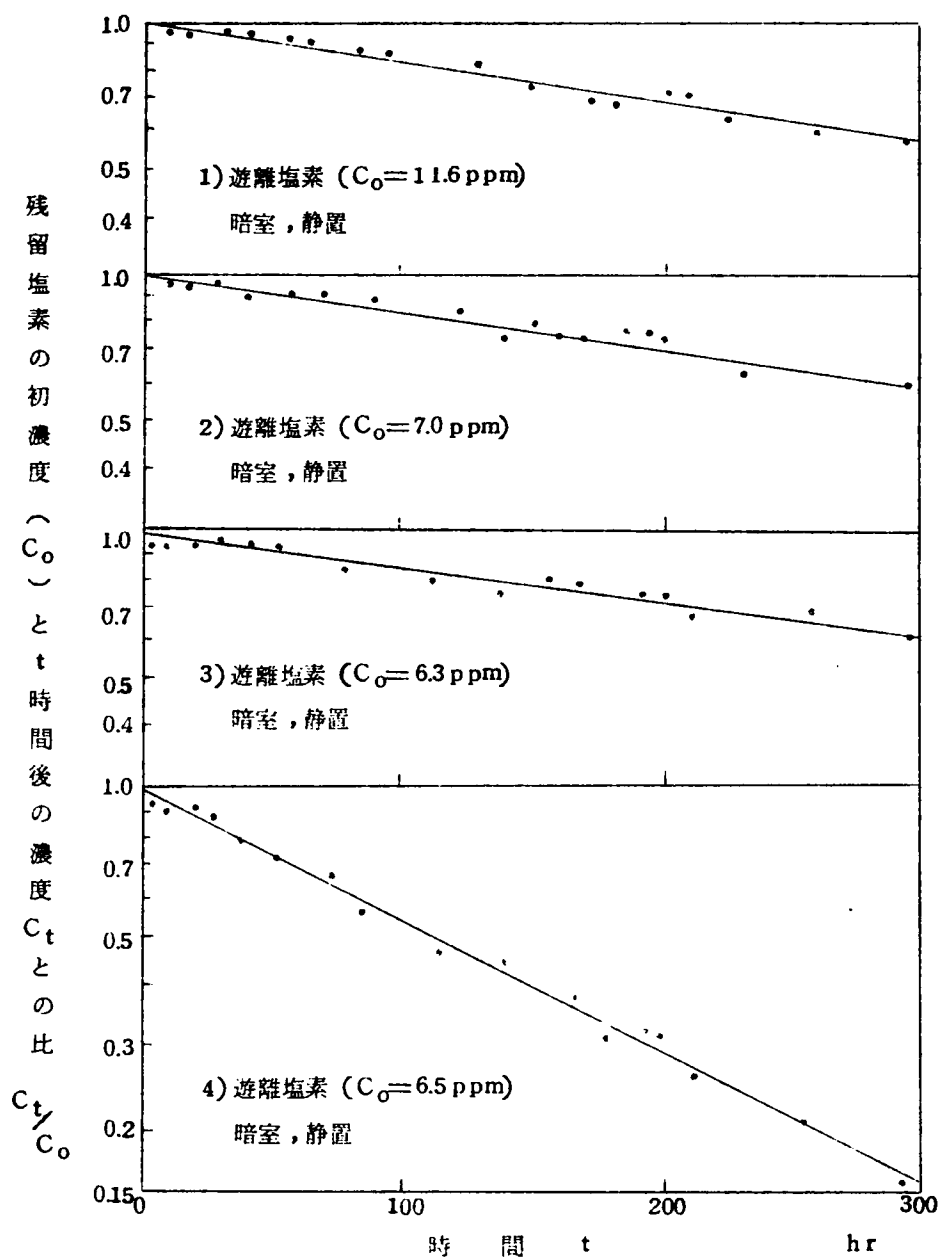


図-1-(16) 種々の条件のもとにおける残留塩素の時間的变化
— 被酸化物の存在しない場合 —

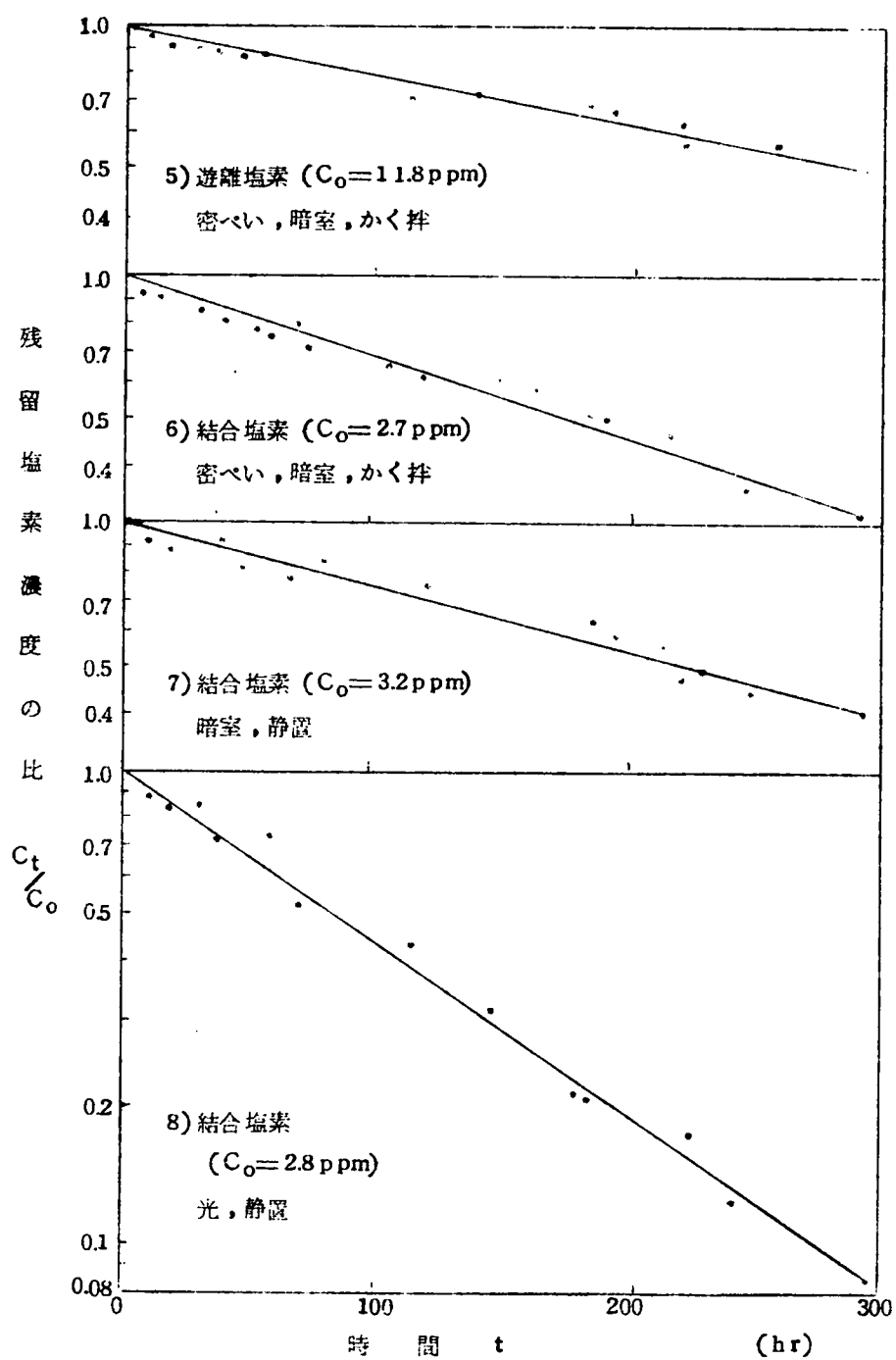


図-1-(17) 種々の条件のもとにおける残留塩素の時間的变化
(被酸化物の存在しない場合)

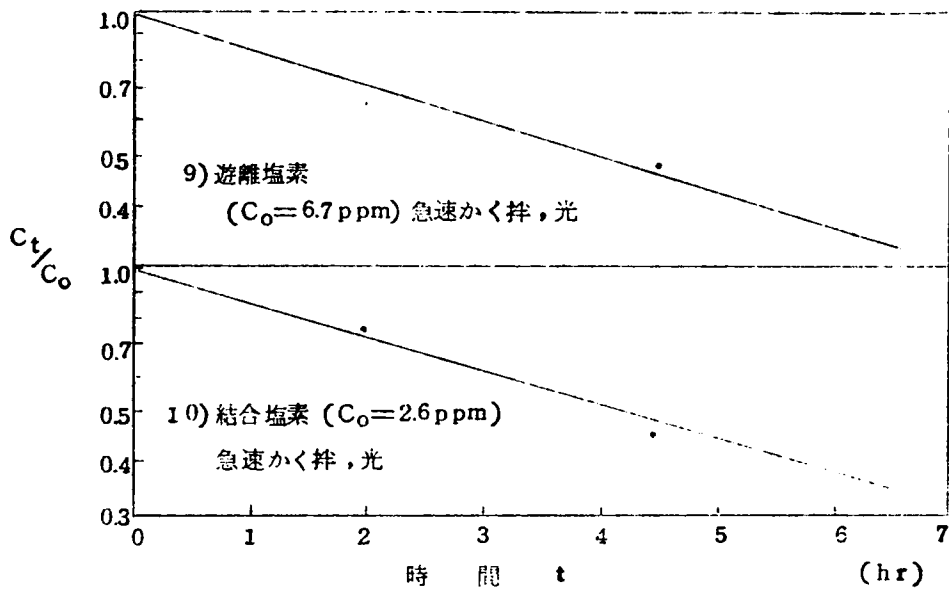


図-1-(18) 種々の条件のもとにおける残留塩素の時間的变化
(被酸化物の存在しない場合)

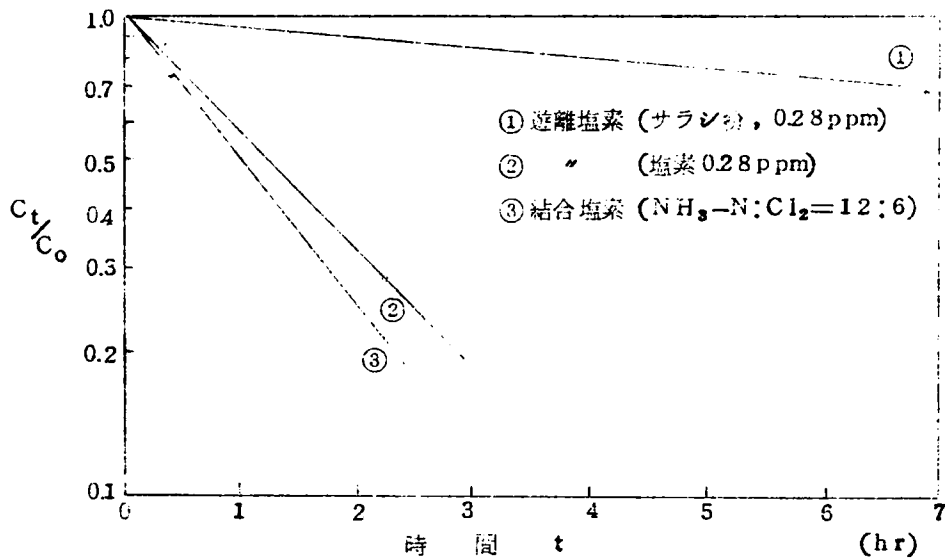


図-1-(19) 種々の条件のもとにおける残留塩素の時間的变化
(被酸化物, 大腸菌 (*E. Coli*) 1900/ℓ 存在する場合)

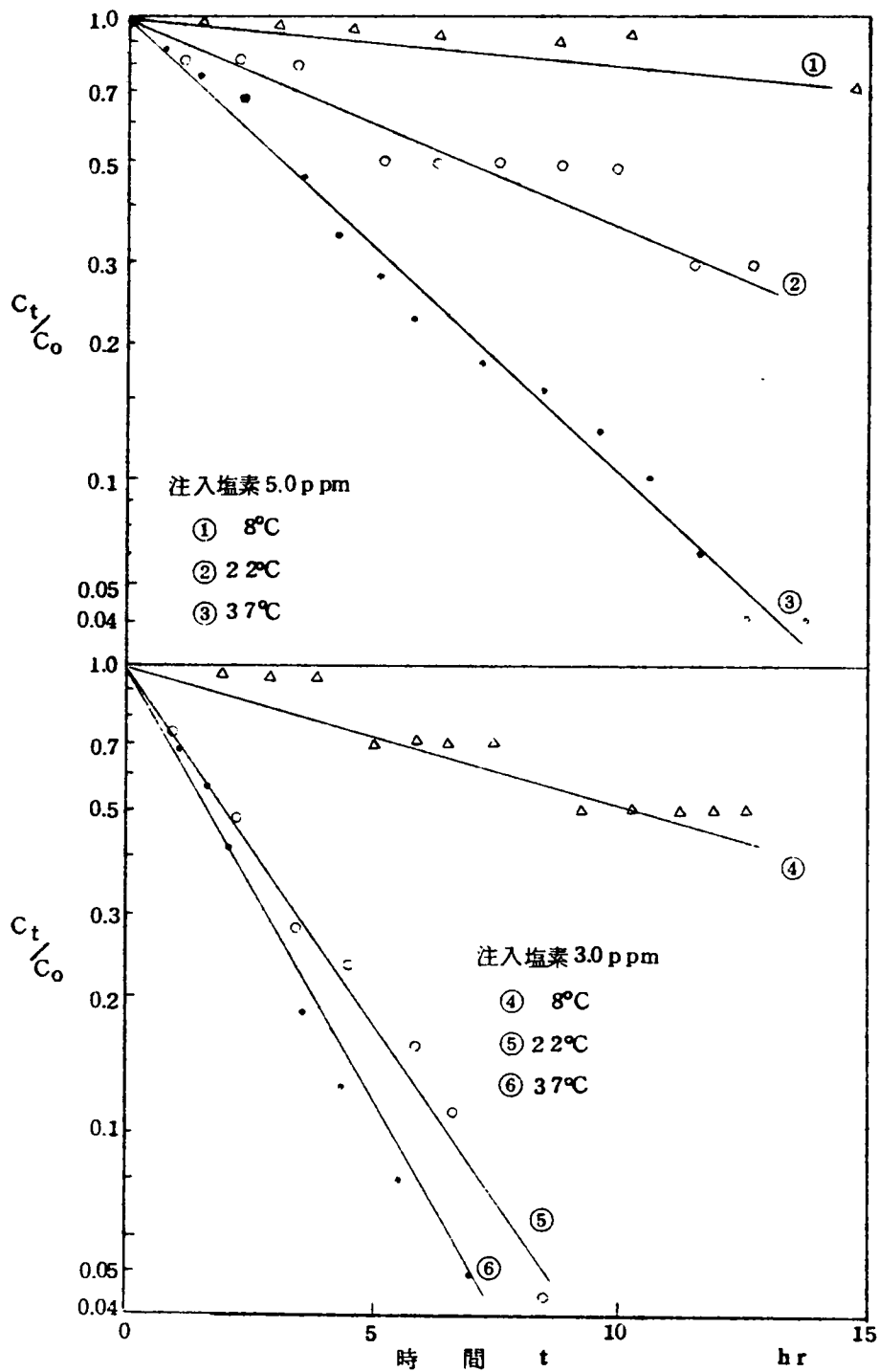


図-1-(20) 種々の条件のもとにおける残留塩素の時間的变化
 —被酸化物，細菌数29~51万を含む場合—

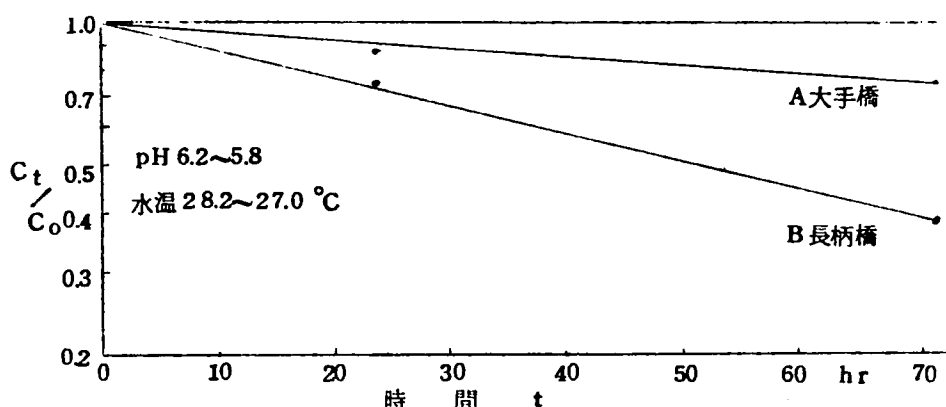


図-1-(21) 種々の条件のもとにおける残留塩素の時間的变化
(新設配水管塩素滅菌における残留塩素の変化(大阪市, 昭23))

示す。ここで図-1-(20) は一般細菌数 29~51 万 を含むろ過水に塩素 3.0 ppm および 5.0 ppm 注入し、温度 8°C, 22°C, 32°C で保存したときの残留塩素の減少率を塩素注入後 1~3 日後の塩素消費が比較的安定した時期からプロットしたもので、データが少しばらついているが近似的に直線とみなした。

図-1-(16)~(21)の結果からつぎのことが認められる。

残留塩素の消費速度はそのときの残留塩素濃度に比例し、一次反応式にしたがう。またその関係は遊離塩素、結合塩素いずれにおいても、被酸化物の存在する場合も存在しない場合も成り立ち、混合、かく拌、光などの環境条件によつても変わらない。すなわち、残留塩素の消費速度に関して式-(1.16)が成立する。

$$-\frac{dC}{dt} = KC \quad \dots\dots\dots (1.16)$$

C : 残留塩素濃度 (mg/ℓ) t : 時間

K : 残留塩素消費速度定数 (hr⁻¹) このK値は遊離塩素と結合塩素、
被酸化物の存在、混合、かく拌、光の条件などによつて定まる。

ここで図-1-(16)~(21)から速度定数K値を求め表-1-(1)にまとめた。

表の結果は、暗視野静置の状態におけばK値が最も低く、光の照射やかく拌によつてK値が大きくなることを示している。また被酸化物の存在しない場合ではかえつて結合塩素が遊離塩

2-1-4 要 約

- (1) 残留塩素の消費速度はその塩素濃度に比例し、ほぼ一次反応式にしたがう。
- (2) 残留塩素消費速度定数 K 値は温度、光、かく拌の条件、および被酸化物の存在によつて異なり、温度が高く、光が照射され、かく拌度が高く、被酸化物の量が多いほど大である。
- (3) 遊離塩素と結合塩素とでは K 値が異なり、被酸化物の存在するところでは結合塩素の方が K 値が小さいが、被酸化物の存在しないときでは逆の傾向を示した。
- (4) 新設配水管での K 値は $4.1 \sim 14 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$ であった。

2-2 細菌類の復活現象について

2-2-1 概 説

一度浄水場で殺菌された細菌類が残留塩素の消滅とともに配水管、給水管あるいは配水タンク、給水タンク中で増殖する現象を復活現象 (after-growth) と呼んでいる。このことに関し島貫¹⁸⁾らの研究があるので、その結果と著者が行なつた停水中における浄水場原水、ろ過水中での一般細菌および大腸菌 (*E. Coli*) の増殖に関する実験結果とを解析、整理した。

2-2-2 停水中の細菌の増殖

まず、停水中の一般細菌および大腸菌 (*E. Coli*) の増殖に関しては、実験試料として京都市蹴上浄水場原水およびろ過水を用い、試料 100 ml を細菌試料びんに入れ、 35°C 、 20°C 、 5°C で暗所に保存した場合の細菌類の増減を平板培養法²⁰⁾で求めた。大腸菌については滅菌原水およびろ過水に *Escherichia coli* を接種し、同じく平板培養法により菌数計算を行ない求めた。得られた結果を表-1-(2) および (3) に示す。

表-1-(2) は一般細菌の場合であり、 35°C では2、3時間後から急激に増加し、24時間後には平均 42.6 倍となり、その後は急速に減少している。 20°C では増殖がおくれ、最大値は 35°C の場合と同様 24時間後であるが、その後の減少のカーブがゆるやかである。一方 5°C では、 35°C 、 20°C に比べて増殖が非常におくれ、48時間後からようやく増加し、72時間後には平均 8 倍となつている。これらの細菌増殖は原水中に存在する細菌の栄養物質の量、あるいは存在する水生菌の種類や量、馴致の状態などによつて変化するので正確なことは述べられないが水温の高い夏期での停水は一般細菌数の急激な増加をもたらすことを示している。

このことはろ過池の1部を停水させるとか、あるいは沈殿池を1時休止させるとか、浄水操作

表-1-(2)

停水中における一般細菌数の増殖

京都市浄水場，原水およびろ過水

(100 ml 試料びんにて暗所に貯蔵)

貯蔵温度 貯蔵時間 hr		0	2	3	5	7	10	24	48	72
		倍率範囲	1.0	1.0~1.5	1.0~2.5	1.5~15.4	4.1~34.7	27.0~47.0	14.7~70.1	6.7~27.1
35℃ 10例	平均倍率	1.0	1.3	1.7	5.0	11.3	37.0	42.6	20.7	10.5
	倍率範囲	1.0	1.0~1.2	—	1.4~3.3	3.6~5.1	10.6~20.6	23.4~62.7	19.8~29.2	14.8~38.2
20℃ 5例	平均倍率	1.0	1.1	—	2.3	4.2	15.3	34.6	24.5	23.3
	倍率範囲	1.0	0.8~1.2	0.7~1.3	0.5~2.5	0.4~1.9	—	0.4~1.1	1.0~1.6	6.8~9.2
5℃ 10例	平均倍率	1.0	1.0	1.0	1.3	0.8	—	0.8	1.3	8.0

表-1-(3) 停水中における大腸菌群の増殖

京都市上浄水場、原水およびろ過水を滅菌後

E. Coli を植種

(100 ml 試料びんにて暗所に貯蔵)

貯蔵温度 \ 貯蔵時間 hr		0	2	5	10	24	48	72
35°C 5例	倍率範囲	1.0	0.6~1.0	0.6~1.0	0.5~1.4	0.0~2.0	0.0~5.0	0.0~10.0
	平均倍率	1.0	0.8	1.0	0.9	0.8	1.3	3.3
5°C 5例	倍率範囲	1.0	0.9~1.2	0.8~1.2	0.6~0.8	1.0~1.3	0.6~1.6	0.3~1.6
	平均倍率	1.0	1.0	0.9	0.7	1.2	1.0	1.0

の変更にもなう停水操作が一般細菌数の急激な増加をもたらすという危険な可能性を有していることを示唆している。

表-1-(3)は大腸菌(E. Coli)の場合であり、このケースでは35°Cにおいても、5°Cにおいても、大腸菌群の増殖はほとんどない。大腸菌は水中固有の細菌ではなく、本来は水中で増殖する危険性のないものであるが、高度に汚染され、栄養源となる有機物が多量に存在する水では、増殖の可能性も考えられ、それにもなつて、病原菌増殖の危険性も含まれてくる。

2-2-3 復活現象

一方、塩素滅菌後も浄水中に生き残つた細菌類が、残留塩素の消滅にもなつて増殖する現象に関して島貫の報告¹⁸⁾をみると、復活現象はBP以前の結合塩素において、残留塩素が消滅した時期から起つている。この種の復活現象を示す細菌は殺菌剤に抵抗力のある芽胞菌などであり、大腸菌群では復活現象を示さなかつたとしている。また、遊離塩素では復活現象は起らなかつた。しかしながら、復活細菌の増殖率は高く、滅菌以前とほぼ同数の細菌数まで増殖している。

以上の結果、塩素殺菌を行なわない場合、あるいは塩素殺菌後、残留塩素が消滅した場合においては外部からの汚染に対する抵抗力も弱く、一般細菌類が急速に増加する可能性のあることを示しており、常時残留塩素を保持しておくことが、細菌に対する水質管理上の必要条件である。

第 2 章 実施設における塩素殺菌管理に関する研究

第 3 節 前塩素処理に関する研究

3-1 前塩素処理の目的

原水水質の悪化にともない凝集沈殿-急速ろ過あるいは普通沈殿-緩速ろ過などの浄水操作だけでは十分な細菌類の除去が期待できなくなり、ろ過水中に多数の一般細菌あるいは大腸菌群の検出が認められる。このような場合、後塩素処理だけが完全な殺菌処理のきめ手となるが、飲料水として完全殺菌することが絶対必要条件である以上、単に後塩素処理だけにその全負担を課することはきわめて危険である。そこで 2 重の安全策をとることが必要であり、2 段がまえの複式塩素滅菌法が利用され、前塩素処理が重要視されてくる。

一般に前塩素処理を行なう場合、利点として、(1) 沈殿池での細菌除去率を高める、(2) 沈殿池の堆積汚泥の腐敗作用を防止する、(3) ろ過前の細菌数の減少により、ろ過水中の細菌もまた減少する、(4) ろ床が清浄に保たれ、ろ床中での細菌による再汚染を防ぐことができる、などが挙げられるが、さらに殺菌効果以外にも汚濁物質の酸化除去などが考えられる。

一方、欠点としては、(5) 原水中有機物や細菌類が多く、予備処理なしに塩素処理を行なう場合には塩素要求量は高く、総塩素消費量もまた増大する、(6) 原水水質変動の激しい場合には適正塩素注入量の決定が困難である。(7) ろ床の生物作用たとえば、ろ過膜の作用などに良い結果を与えない、などが考えられる。

本節では浄水場で実際行なわれている前塩素処理の実態について触れ、前塩素処理の合理的な管理について考察した。

3-2 凝集沈殿池での細菌除去と前塩素処理の効果

3-2-1 一般細菌数について

凝集沈殿池での前塩素処理の効果を検討するにあたり、まず前塩素注入を行なっていない場合との比較において論じなければならない。現在主要な浄水場では、前塩素処理を行なっているところが多いので、前塩素処理を含まない単なる凝集沈殿処理だけでの細菌除去成績を示す資料は少ないが、前塩素処理を行なっていない昭和 25 年度大阪市柴島浄水場水質資料²⁰⁾よ

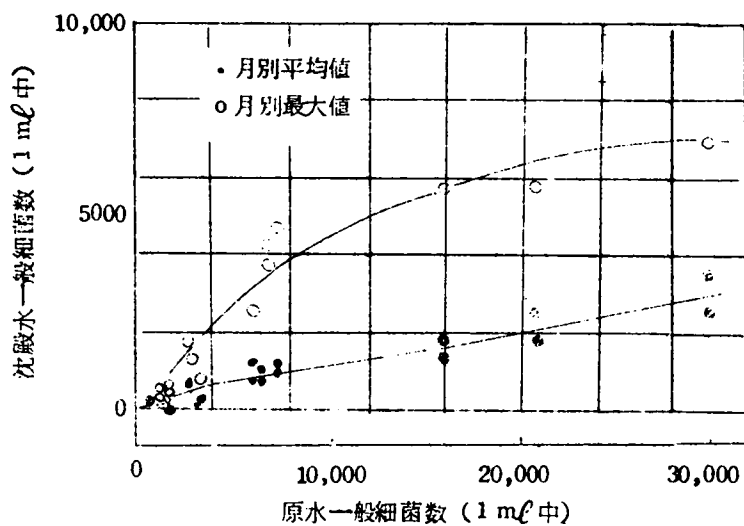
り原水一般細菌数と凝集沈殿水一般細菌数との関係をプロットしてみると図-1-(22) a), b) のようになる。a) は普通目盛に b) は片対数目盛に画いたものである。図において、月別平均値とは月平均細菌数を、月別最大値は原水月別平均細菌数に対して沈殿水月別最大細菌数をプロットしたもので、前者は代表値を、後者は沈殿水細菌数の最大限界を示している。図から明らかなように前塩素処理を行わない場合には原水と沈殿水との一般細菌数の間には高度の相関を有し、月別平均値では比例関係、月別最大値では原水細菌数を対数にとれば一次の直線関係が認められる。

一方、前塩素処理を行なった場合については、長谷川、末石らの指摘しているように原水と沈殿水一般細菌数との間には高度の相関を有しない。同氏らは塩素注入量および原水一般細菌数別に沈殿水一般細菌数の頻度分布をしらべ、沈殿水一般細菌数がある定まった非超過の確率を得るのに必要な原水塩素注入量および、原水一般細菌数の範囲を明らかにした。その結果によると昭和34年度大阪柴島浄水場、凝集沈殿水において沈殿水一般細菌数を1 ml 中に100以下にするのに必要な塩素注入量は0.5 ppm となっている。²¹⁾

このような方法を用いて、最近の資料によりさらに詳しく検討してみる。図-1-(23) a), b) は昭和38年度および39年度の京都市蹴上浄水場、九条山浄水場における沈殿水一般細菌数について、沈殿水遊離残留塩素を示標として組別し求めた頻度分布図である。

この期間、前塩素注入量は0.4～0.6 ppm でほぼ一定しているが、原水一般細菌数と沈殿水一般細菌数との間にはほとんど相関関係を有していない。しかしながら図-1-(23) のように沈殿水残留塩素で組別した場合、沈殿水一般細菌数の頻度分布に明瞭な差が認められる。これらの結果から、沈殿水一般細菌数を30以下にするのに必要な残留塩素は遊離塩素0.05 ppm以上であることを示している。同様なことが大阪市柴島および庭窪浄水場の場合においても認められる。すなわち、昭和37年度の試験成績²²⁾ より月別最高一般細菌数と最低遊離残留塩素との関係は図-1-(24) のようになり、遊離残留塩素0.05 ppm 以上存在する場合には最高沈殿水一般細菌数は50以下になっている。

a)



b)

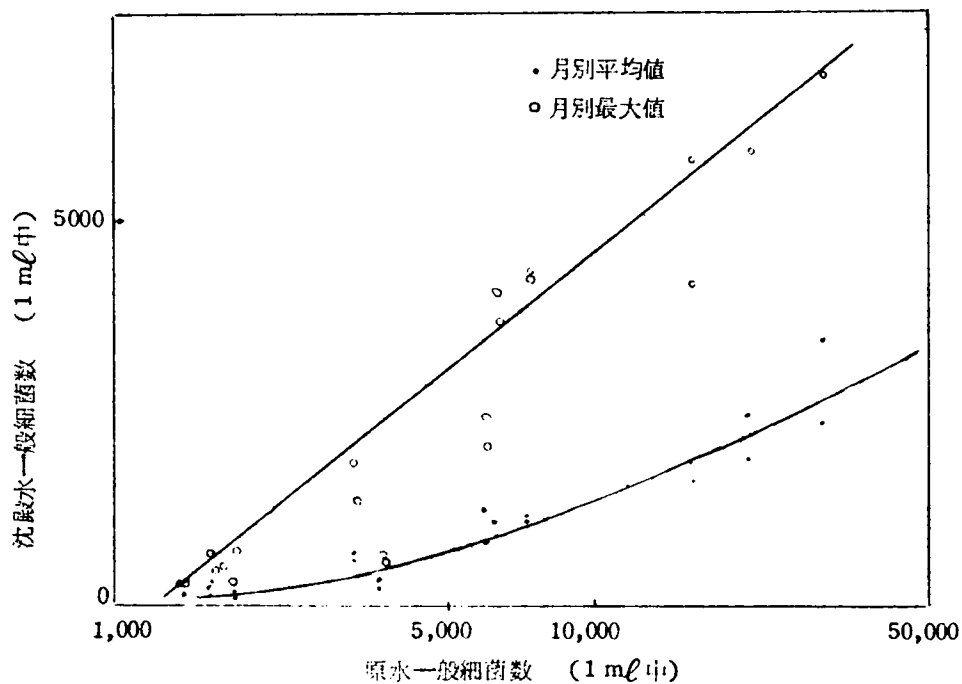
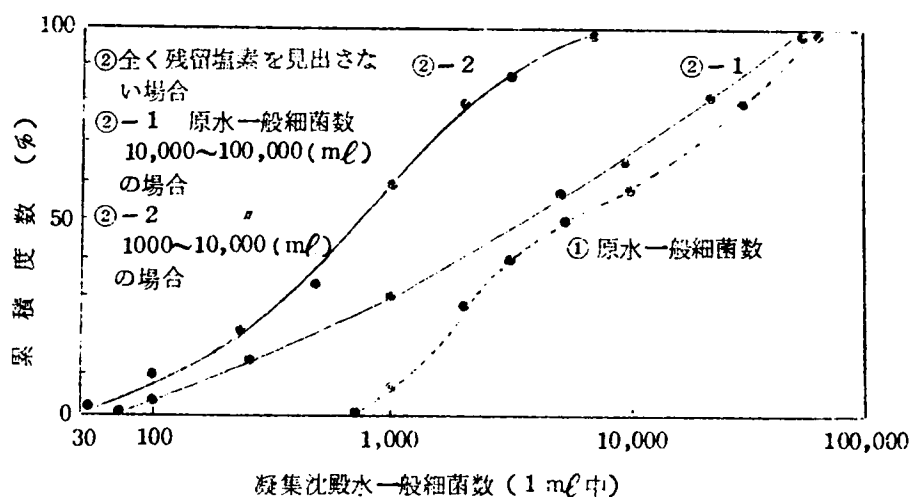


図-1-22 前塩素を含まない場合の原水一般細菌数と凝集沈殿水一般細菌数との関係

(昭和25年 大阪市柴島浄水場水質資料より)²⁰⁾

a)



b)

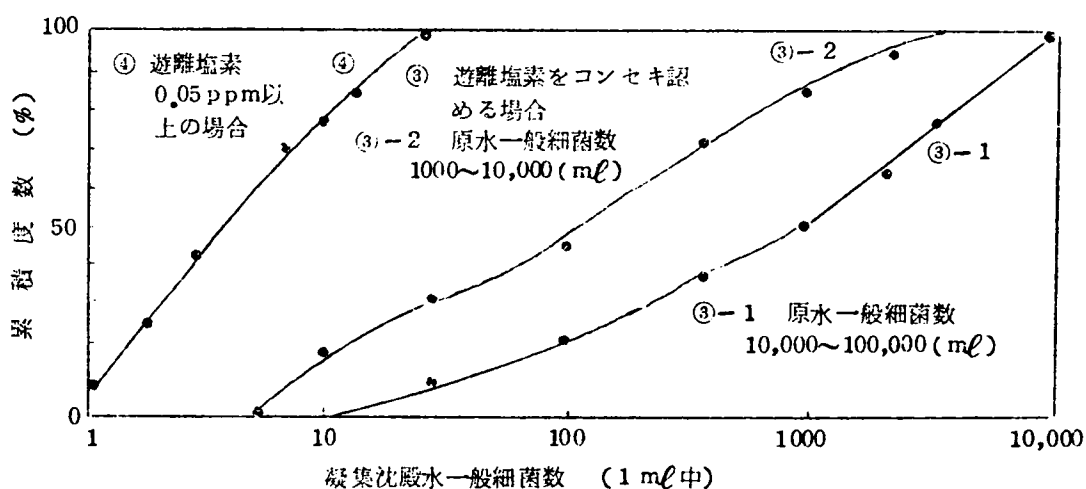
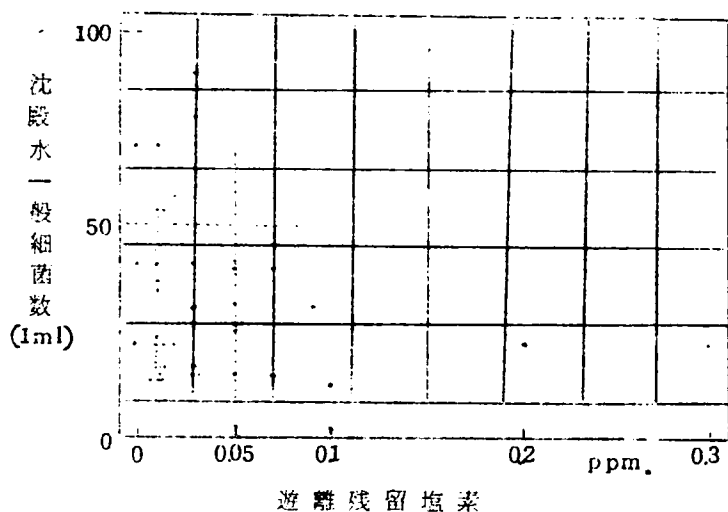


図-1-23 前塩素処理を行なった場合 (注入率 0.4 ~ 0.6 ppm) の凝集沈殿水一般細菌数の頻度分布 (昭 38, 39, 京都市蹴上, 九条山, 浄水場水質資料より)



原水一般細菌数 0.5~150 万
塩素注入率 0.6~11.5 ppm

図-1-(24) 前塩素処理を行なった場合の月別凝集沈殿水最高一般細菌数と最低遊離残留塩素との関係
(昭和37年度大阪市柴島および庭窪浄水場水質資料²²⁾より)

3-2-2 結果

以上の結果より、沈殿池における前塩素処理の効果は遊離残留塩素を示標として残留塩素を 0.05 ppm 以上に保てば、原水一般細菌数にかかわらず沈殿水一般細菌数を 50 (1ml 中) 以下におさえることができる。それ以下の残留塩素では、沈殿水細菌数の変化が大きく明確な関係は認め難い。

ところで、前塩素処理における遊離残留塩素と結合塩素との関係については多くの場合、両残留塩素が共存しており、37年度の大阪市の例では遊離-結合塩素の比が柴島浄水場で平均 1:1.5、庭窪浄水場で 1:1.3 となっている。また京都市では、1:1~2 程度である。遊離塩素の殺菌力は結合塩素の殺菌力に比べて遙かに大きいので²³⁾、この場合には遊離塩素のみを示標にとり、結合塩素を考慮に入れなくてもたいした誤まりがないものと考えられる。

一方、大腸菌群については大腸菌の塩素に対する抵抗性は一般細菌より低いので、一般細菌が殺菌される塩素濃度では大腸菌もまた滅菌せられ、一般細菌の滅菌を示標にとれば、大腸菌に対しては常に安全側にあるといえよう。

3-3 急速ろ過池における細菌除去と遊離塩素の動態

3-3-1 一般細菌数について

ろ過池におけるろ過効果の指標の1つに細菌除去率があげられているが、急速ろ過池においては必ずしも細菌除去能力がプラス側に作用するとは限らない。図-1-(25)、(26)はろ過水中に遊離塩素を全く見いださない場合における末ろ水一般細菌数組分け別のろ過水一般細菌数の頻度分布図である。図より末ろ水一般細菌数が減少するほど、ろ過による細菌除去率が低下する傾向がみられる。このことは広瀬²⁴⁾らによっても指摘されているが、夏期(平均水温 25°C)においては末ろ水細菌数 1 ml 中 100~1000、その他の時期(平均水温 11°C)においては末ろ水細菌数 100 以下にあるとき、ろ過水細菌数が逆に増加するケースが認められる。特にこの傾向の著しいのは夏期、末ろ水一般細菌数 100 以下の場合であり、末ろ水の 85% がろ過水で一般細菌数が 100 (1 ml 中)以上となり、20% が 1000 以上に増加している。

こうしたろ過池における一般細菌の増殖は、第2節2-2でも述べたように環境条件が安定すれば急速な細菌類の増殖が起ることに由来する。ちょうどろ床が細菌の培養床のような状態となり、特に砂利層における集水装置下部の停水部分が、細菌の増殖に好都合な場所を提供するものと考えられる。この傾向は水温の高い夏期に著しい。

図-1-(27)はろ過水中にある程度の遊離塩素が認められる場合のろ過水細菌数頻度分布図であり、末ろ水一般細菌数 0~6000 に対し、ろ過水遊離塩素が 0.1 ppm 以下では、ろ過水細菌数は 1000 前後以下に抑えられ、0.1 ppm 以上ではろ過水細菌数はすべて 25 以下であり、その 94% が 10 以下となっている。

ところで沈殿池では遊離塩素 0.05 ppm 以上あれば、細菌数は 50 以下となり十分殺菌の目的が達せられるのに反し、ろ過では同じ細菌数以下に抑えるのに遊離塩素 0.1 ppm 程度必要であるという事実は沈殿池とろ過池における塩素接触時間の相違によるものと考えられる。すなわち沈殿池では最低 30 分程度の接触時間を有するに対し、急速ろ過池ではせいぜい 15 分程度である。ここで濃度と殺菌率との間に式-(1.17)の関係があることが知られている²⁵⁾から、この式に上記の結果を代入し、希釈係数 n を概算すると $n \approx 1$ となり、大腸菌群(pH, 10.7 で $n=0.8$, pH 8.5 で $n=1.4$ ²³⁾)の場合よりやや低い値となり、一般細菌は大腸菌より殺菌されにくいという結果になる。

$$C^n t_r = \text{Const} \quad \dots\dots\dots (1.17)$$

C: 殺菌剤(塩素)濃度, t_r : 一定の殺菌率に達するまでの時間, n : 希釈係数

期間 6月～9月
 水温 20～30℃(平均 25℃)

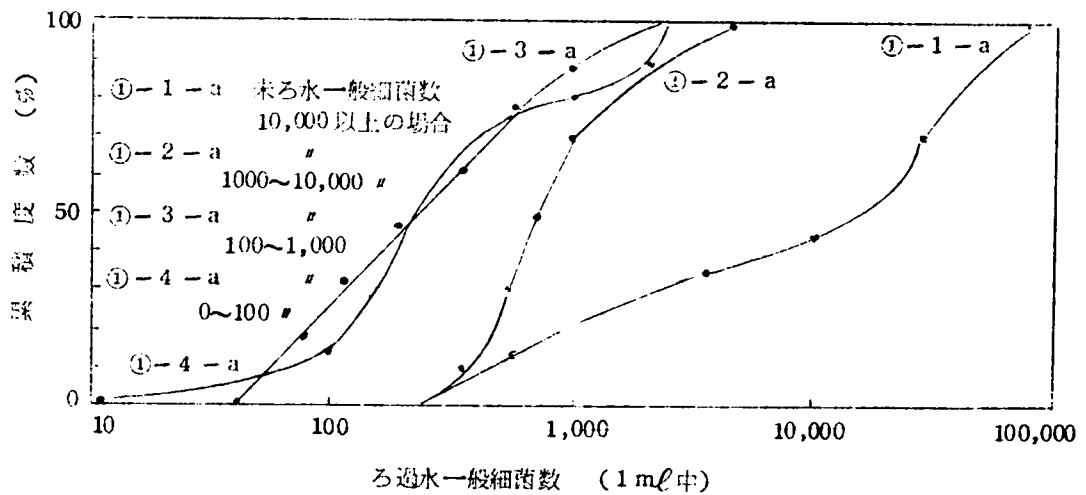


図-1-25) ろ過水中に遊離塩素を全く見出さない場合の夏期における急速ろ過，
 ろ過水一般細菌数の頻度分布

(昭38年，39年 京都市臨上浄水場，九条山浄水場 水質資料より)

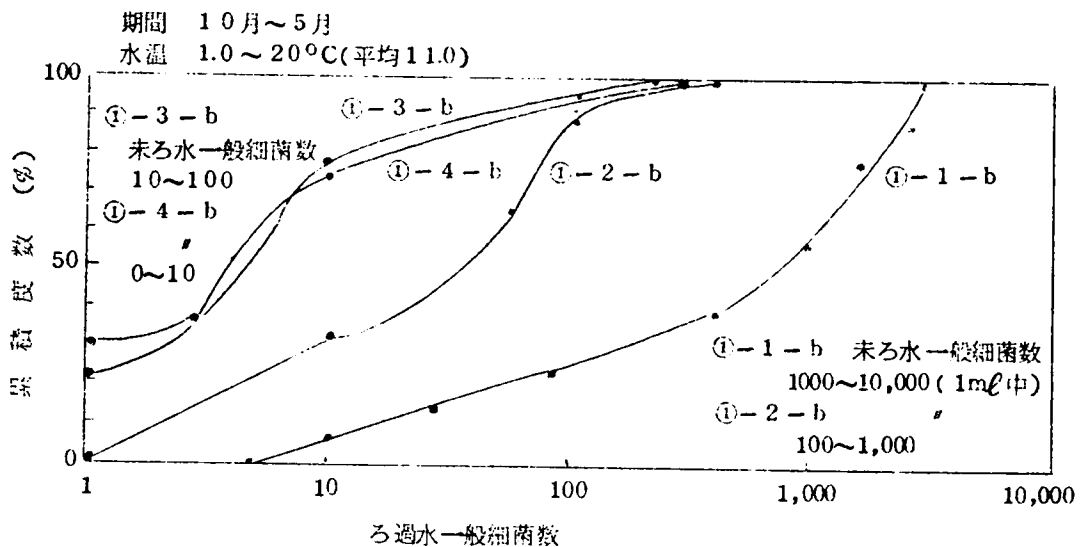
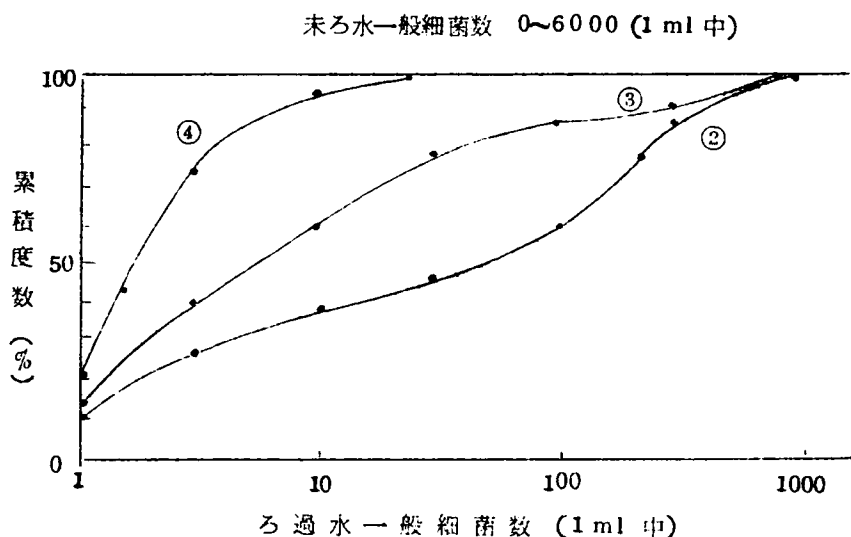


図-1-26) ろ過水中に遊離塩素を全く見出さない場合の秋，冬，春期における
 急速ろ過，ろ過水一般細菌数の頻度分布

(昭38年，39年京都市臨上浄水場，九条山浄水場 水質資料より)



- ②ろ過水に遊離塩素をコンセキ認める場合
 ③ " 0.05~0.1 ppm "
 ④ " 0.1 ppm以上 "

図-1-(27) 急速ろ過，ろ過水一般細菌数の頻度分布と残留塩素との関係
 (昭38年，39年京都市鶴上浄水場，九条山浄水場水質資料より)

3-3-2 大腸菌群について

一方，大腸菌群について考察すると，(1)表-1-(3)の結果から明らかなように通常の河川水では大腸菌群の増殖がほとんど認められず，したがってろ床においても増殖することが考えられない，(2)大腸菌は一般細菌より塩素に対する抵抗力が低い，などの理由により，大腸菌は常に一般細菌よりも安全側にあることが考えられる。したがって，一般細菌を示標にして殺菌を行えば大腸菌に対しても十分である。実際，大阪市，京都市の資料においてもろ過水に遊離塩素 0.05 ppm 以上ある場合には，大腸菌は全く検出されていない。

3-4 前塩素の適正注入量に対する考察

前塩素処理はあくまで後塩素処理の補助手段であるという立場をとるが，2重の安全策という観点から前塩素処理単独でも細菌学的に安全であることを前提において以下の考察を進める。

(1)ろ過水水質基準。上水水質基準に準じる。一般細菌数 1 ml 中に 100 以下，大腸菌群 50 ml 中に不検出。

(2) 残留塩素濃度。3-3の結果より(1)の水質基準にするには、ろ過水遊離塩素 0.1 ppm 以上、または沈殿池流出水遊離塩素 0.05 ppm 以上に保つことが必要である。

(3) 前塩素注入位置。沈殿池入口と出口の2ヶ所が考えられるが、沈殿池出口では塩素注入量は節約することができるが十分な塩素接触時間が保てない。一方、沈殿池入口では塩素注入量は増すが十分な接触時間がとれるので、殺菌、酸化、BP処理には好都合である。そこで分割注入することの不利を別にすれば沈殿池の入口、出口の2ヶ所で塩素注入することが望ましい。ところで水温が低くろ床が細菌の培養床とならない時期にはろ過前の塩素注入は不必要である。結局、沈殿池流出水の遊離塩素 0.05 ppm を目標にして沈殿池入口で塩素常時注入、ろ床で細菌が増殖する時期にはろ過水の遊離塩素 0.1 ppm を目標にして沈殿池流出水に塩素注入を行なうのが合理的である。

(4) 塩素注入量。基本的には塩素注入量は式-(1.18)で示される。

$$C_I = C_D + C_R \quad \dots\dots\dots (1.18)$$

C_I : 塩素注入量, C_D : 塩素要求量, C_R : 残留塩素濃度

C_R はろ過水で 0.1 ppm, 沈殿池流出水で 0.05 ppm であるが、 C_D は原水水質によつて異なり、たとえば京都市では 0.5 ppm 程度、大阪市では 0.6~11.5 ppm (昭和37年度)と大きく変動している。したがつて C_D の値を正確に把握することが必要である。

C_D を推定する方法として、過去の水質資料を整理して必要塩素注入量の変動特性を知ることや採水した試料につき $\text{NH}_3\text{-N}$ などの塩素消費物質の量を速やかに測定する方法などが考えられるが、原水水質の変動するところでは事前に C_D を知ることは困難である。そこで実際問題として、それぞれの浄水場において過去の統計資料から一応塩素注入率を決め、検出された残留塩素濃度、あるいは別に測定した $\text{NH}_3\text{-N}$ などから推定し、適時注入率を補正していくことが必要である。

第4節 給配水施設の残留塩素と後塩素処理

4-1 後塩素処理と給配水施設における残留塩素との関係

4-1-1 概説

水道法では「管末における遊離塩素が 0.1 ppm 以上(結合塩素では 0.4 ppm 以上)を保持すること」と規定しているが、この基準が給配水管中の一般細菌ならびに大腸菌群をほ

ば完全に滅菌し、しかもその後の復活現象を完全に抑制しうる数値であることは、過去の水質資料をみても著者の経験からしても、まず妥当なところと考えられる。ところで、上述の基準値に残留塩素を保つためには、配水池の残留塩素をいくらにすればよいかという基本的な問題に対しては、給水栓の残留塩素の状況から判断して経験や勘によつて浄水場残留塩素濃度を決定しているのが実状であつて、配水池残留塩素と給水栓残留塩素との関係を系統的にしらべた例はきわめて少なく、僅かに大阪市で調査報告がある²⁰⁾²⁶⁾程度である。そこで配水池残留塩素と給水栓残留塩素との関係を、(1)配水管内流量、滞留時間、残留塩素消費速度などから理論的に解析し、後塩素処理の基礎資料とした。またこうした理論計算とは別に実際の都市給水栓残留塩素の分布を統計的に解析したのでその結果をも示す。

4-1-2 給配水管内での残留塩素消費速度定数K値について

この問題の基礎研究については第2節2-1において論じたので、ここではその要約と2、3の補足資料の解析にとどめる。

配水管に使用されている管種は鑄鉄管、ダクタイル鑄鉄管、鋼管、石綿セメント管、または遠心力鉄筋コンクリート管などである。また、給水管では、これらの管種に鉛管、銅管、セルロイド管、硬質塩化ビニール管などが加わる。このうち、残留塩素消費上特に問題となるのは鉛管であり、pHの上昇のため塩素殺菌力が弱められるおそれのあるものは石綿セメント管である。

鋼管を使用した給水装置では残留塩素が顕著に消費されることが知られており、辻の実験によれば、内径 25 mm、長さがそれぞれ 63.5 cm と 134 cm の新品および中古品の亜鉛鍍鋼管では、0.95 ppm の遊離塩素がたん水後 1 時間でそれぞれ 0.08 ppm および 0.04 ppm、2 時間後には 0.05 ppm と 0.00 ppm、3 時間後には 0.00 ppm と 0.00 ppm であつたという。また、1.5 ppm の塩素をたん水した実験では、15 分後にはそれぞれ 0.15 ppm と 0.02 ppm、45 分後に 0.00 ppm と 0.00 ppm であつた。²⁷⁾ これより残留塩素消費速度定数 K 値を概算すると、新品の鋼管で $2.5 \sim 9.2 \text{ hr}^{-1}$ 、中古品で $3.4 \sim 17 \text{ hr}^{-1}$ となる。この K 値は管径が小さくなる程大きくなり、管内面物質と塩素との反応による K 値の変化は接触比率（管内表面積／管内貯留量）に比例することが考えられる。この接触比率は円管では $4/d$ （ d ：内径）であり、内径に逆比例、すなわち、K 値は管径に逆比例することになる。

また、銅管では管径 50 mm において $K = 4.0 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$ の値が得られた。コーラルターエナメル塗装した銅管（径 150 mm、長さ 100 cm）にたん水した場合には 1

ppm の残留塩素が 24 時間後に 0.5 ppm, 48 時間後に 0.25 ppm に減少しており,²⁸⁾ これから計算すると $K = 2.9 \times 10^{-2} \text{ hr}^{-1}$ となる, さらに 8 種類のポリエチレン管でのたん水試験結果²⁹⁾ より K 値を推算すれば, 管径 20 mm で $K = 2.9 \times 10^{-2} \text{ hr}^{-1}$ となった。なお, 石綿セメント管の場合にはアルカリ溶出のため給水栓の末端で pH 10 以上になることもあり, こうした場合にはたとえ残留塩素が検出されても殺菌力が低下する。(ClO^- の殺菌力は HClO の約 1.2% である。³⁰⁾)

以上の結果を総合すると,

- (1) 実際の配水管, 給水管中での残留塩素消費速度もその濃度に比例し, 一次反応的に減少すると考えてよい。
- (2) 給配水管内面の材質との反応を別とすれば, K 値は $2.0 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$ のオーダーである。
- (3) 給配水管内面の材質との反応による塩素の消費速度は, 管種および管径によつて変わり, 管種では, 銅管>コールドールエナメル塗装管>ポリエチレン管>銅管の順である。また管径には逆比例することが考えられる。
- (4) 管径 100 mm として K 値を比較すると表-1-(4) のようになる。

表-1-(4) 給配水管材質と残留塩素消費速度定数 K 値

給水管材質	K 値 (hr^{-1})
銅管	0.6×4.0
コールドールエナメル塗装管	4.4×10^{-2}
ポリエチレン管	5.8×10^{-3}
銅管	2.0×10^{-3}

4-1-3 浄水場残留塩素と給水栓残留塩素との関係

いま, 配水管網上のある地点 J において流出している上水の流量を Q_J , 残留塩素濃度を C_J とし, 浄水場 A から J に流下する管路が 1 ~ n 通りあり, それぞれの管路からくる流量を $q_{J1} \sim q_{Jn}$, その流達時間を $t_{J1} \sim t_{Jn}$ とする。また, 浄水場出口の残留塩素濃度 C_A は一定, 管内の流れは押し出し流れであり, それぞれ管内流量は一定の定常状態を考える。

ここで管路内での残留塩素消費速度は第2節2-1および第4節4-1-2で明らかにしたように残留塩素濃度に比例し、式-(1.16)にしたがう。

(1) いま、残留塩素消費速度定数 K が配水管の管種、管径によらず一定としたとき、地点 J における残留塩素濃度 C_J は式-(1.18)であらわされる。

$$C_J = \frac{\sum_{i=1}^n C_A q_{Ji} e^{-K t_{Ji}}}{\sum_{i=1}^n q_{Ji}} = \frac{C_A \sum_{i=1}^n q_{Ji} e^{-K t_{Ji}}}{Q_J} \dots (1.18)$$

式-(1.18)は地点 J で流出する上水が管網の各種経路を通つてきた水の合成されたものであり、それぞれの経路で流下時間が異なり、したがつて地点 J の水は残留塩素濃度の異なつた水が各経路からの流量に比例して構成されていることを示している。

式-(1.18)を図-1-(28)のような管網に適用した場合の計算例を示せば表-1-(5)のような結果となり、 $K = 5.0 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$ とおけば $C_A = 0.5 \text{ ppm}$ のとき、 $C_J = 0.26 \text{ ppm}$ となる。

また逆に C_J を先に決定し、必要な初期濃度 C_A を逆算する場合には式-(1.19)より求めることができる。

$$C_A = \frac{C_J Q_J}{\sum_{i=1}^n q_{Ji} e^{-K t_{Ji}}} \dots (1.19)$$

図-1-(28)で $C_J = 0.1 \text{ ppm}$ とすれば $C_A = 0.39 \text{ ppm}$ となる。

(2) また、管種、管径によつて K 値が変わる場合には、浄水場から地点 J に至る任意の径路 i において管路数が m 個あり、それぞれの管路の流下時間を t_{Ji1} , t_{Ji2} , t_{Jim} とし、それぞれの管路における塩素消費速度定数を K_{i1} , K_{i2} , \dots , K_{im} とすれば式-(1.18), (1.19)における i 径路の流下時間 t_{Ji} は

$$t_{Ji} = t_{Ji1} + t_{Ji2} + \dots + t_{Jim} = \sum_{j=1}^m t_{Jij} \dots (1.20)$$

であり、径路 i を通る流量 q_{Ji} についての地点 J における残留塩素濃度 C_{Ji} は式-(1.21)であらわされる。

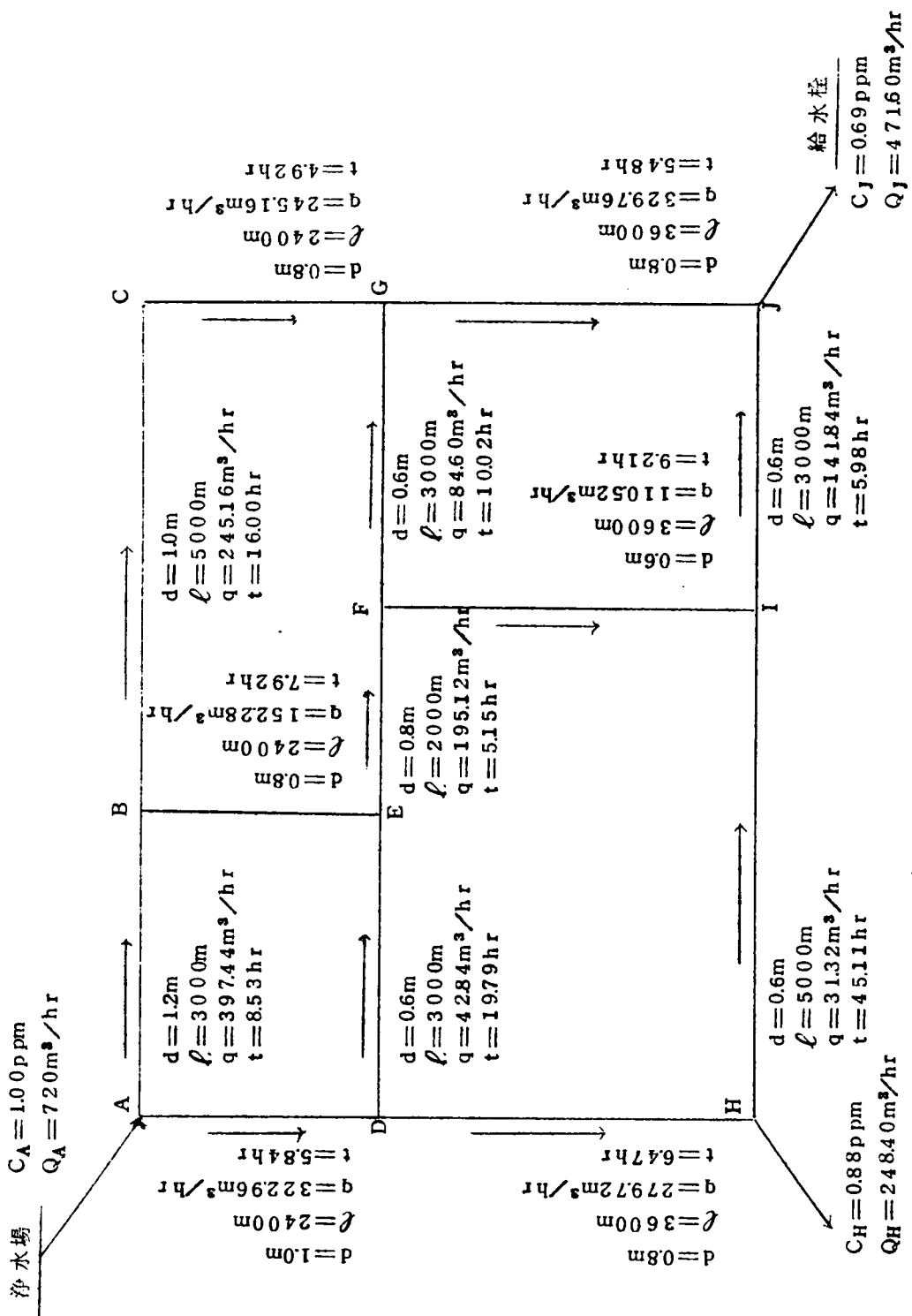


表-1-(5) モデル管網における残留塩素の計算例

(図-1-(28) 参照)

$$\text{地点 } J \text{ における残留塩素 } C_J = \frac{C_A \sum_{i=1}^6 q_{Ji} C_{Ji}}{\sum_{i=1}^6 q_{Ji}} = 0.69 \text{ ppm}$$

[ただし, $C_A = 1.0 \text{ ppm}$, $K = 1.0 \times 10^{-2} \text{ hr}^{-1}$,
 $C_{Ji} = C_A e^{-K t_{Ji}}$]

径路 番号	流下径路	流量 $q_{Ji} \text{ m}^3/\text{hr}$	滞流時間 $t_{Ji} \text{ hr}$	i径路の塩素濃度 $C_{Ji} \text{ ppm}$	$C_{Ji} q_{Ji}$
1	ABCGJ	245.16	34.93	0.70	171.61
2	ABEFGJ	66.03	37.10	0.69	45.56
3	ABEFIJ	86.25	31.64	0.73	62.96
4	ADEFGJ	18.57	46.28	0.63	11.70
5	ADEFIJ	24.27	45.97	0.63	15.29
6	ADHIJ	31.32	63.40	0.53	16.60
計		471.60			323.72

$$\begin{aligned} C_{Ji} &= C_A \exp(-K_{i1} t_{Ji1} - K_{i2} t_{Ji2} \cdots - K_{im} t_{Jim}) \\ &= C_A \exp\left(-\sum_{j=1}^m K_{ij} t_{Jij}\right) \quad \cdots \cdots \cdots (1.21) \end{aligned}$$

同様のことが各径路1～nの間で考えられ、結局地点 J における全流量 Q_J に対する残留塩素濃度 C_J は式-(1.22)であらわされる。

$$C_J = \frac{C_A \sum_{i=1}^n q_{Ji} \exp\left(-\sum_{j=1}^{x_i} K_{ij} t_{Jij}\right)}{Q_J} \quad \cdots \cdots \cdots (1.22)$$

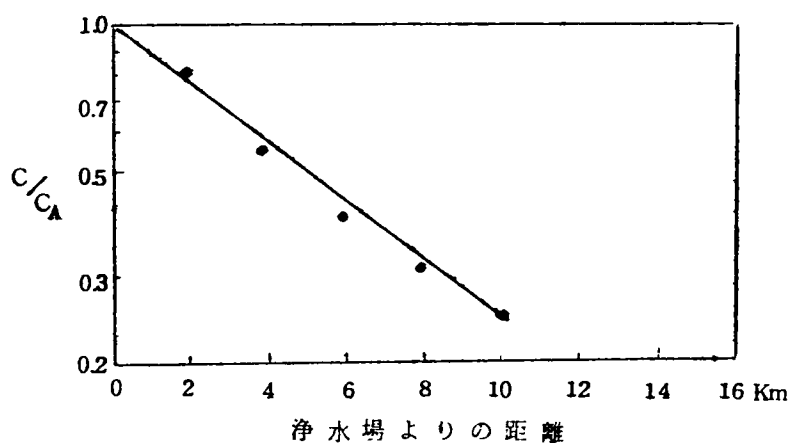
ここで x_i : 径路 i における管路数。

したがって実際に残留塩素濃度を計算するには配水管網の流量と流下時間を知っておくことが必要であり、そのためには管網流量計算を行なわねばならない。この管網流量計算には通常計画時間最大給水量が基準となつてゐるが、残留塩素の計算には安全側をとつて管内流量の少ない時期、つまり滞流時間の長い場合を基準にして考えなければならない。そこで流量基準の1つの考え方として1日の給水量が日平均給水量を上廻る時期に対しては、日平均給水量を、1日の給水量が日平均給水量を下廻る時期においては(年間)日最小給水量を基準にとることが考えられる。この日最小給水量という概念はこれまでの施設の設計基準とあまり関係がないので従来ほとんど考えられていなかったが給配水施設の塩素管理においては重要な意味をもつてくる。そこで実際日平均給水量や日最小給水量を基準にしてそれぞれ管網流量、滞流時間計算が必要であるが、幸いなことに配水管網の各点で一様に使用量が減少するとすれば、配水管網内に分布する流量比は変わらないので、時間最大給水量を基礎にして算定せられた従来の管網計算結果から容易に日平均給水量や日最小給水量における管内流量、滞流時間が計算できる。たとえば時間最大給水量の1日換算水量と日平均給水量と日最小給水量との比が2.5:1.0:0.7とすれば、各配水管の滞流時間はその逆数の0.4:1.0:1.43の比となる。これを代入して図-1-(28)のモデル管網で式-(1.18)により計算すれば、 $C_A = 1.0$ ppm のとき、時間最大給水量に $C_J = 0.69$ ppm であつた残留塩素が、日平均給水量および日最小給水量でそれぞれ $C_J = 0.4$ ppm と $C_J = 0.29$ ppm となる。またこの結果から式-(1.19)より日最小給水量に $C_J = 0.1$ ppm 以上とするには浄水場の残留塩素 C_A は 0.35 ppm 以上でなければならない。

このようにして、浄水場の残留塩素と配水管の各地点の残留塩素との関係が塩素消費速度と滞流時間から理論的に計算できる。計算の基礎となる地点は安全側をとり残留塩素の最も多く消費されている配水管の末端を選ぶべきであり、式-(1.19)、(1.22)により、その地点の残留塩素が 0.1 ppm になるように浄水場の残留塩素を決定しなければならない。また逆にこのような概念を発展・拡大させて必要塩素量をできるだけ節約する意味で与えられた配水計画のなかで、配水管の末端まで常に残留塩素が 0.1 ppm 以上存在するという条件を満たし、かつ浄水場の注入塩素量が最小になるように配水管網配置自体を変えることも可能になつてくる。

4-1-4 実際の都市給水栓残留塩素の分布

ここに示す観測資料は給水栓の残留塩素分布のみで、水理的条件は含まれていない。したがって4-1-3の理論解析と直接結びつかないが実際の傾向をうかがう資料として有用である

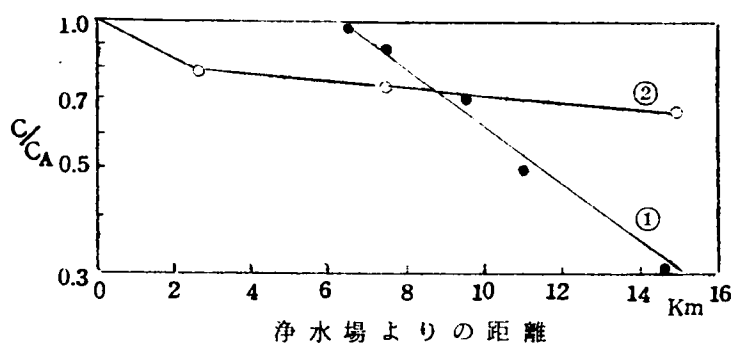


C_A : 浄水場残留塩素濃度

C : 給水栓残留塩素濃度

a) 京都市内給水栓残留塩素試験成績より

(昭和32年度)



①大阪市水質試験所調査報告書第2集p.112,表より整理

② " " 第4集p.77,表-2より整理

b) 大阪市内給水栓残留塩素試験成績より

(昭和25年度, 27年度)

図-1-(29) 浄水場からの距離と残留塩素との関係

と考える。

図-1-(29) a) は昭和32年度の市内有力給水栓残留塩素(71ヶ所)と浄水場残留塩素と浄水場からの距離との関係を距離別に組み分けし、その平均値を半対数グラフにプロットしたものである。この結果をみると残留塩素の減少率と浄水場からの距離とはほぼ直線関係で示されている。

また図-1-(29) b) は大阪市水道局水質試験所「調査報告ならびに試験成績」第2集²⁰⁾、第4集²⁶⁾の資料より、浄水場からの距離と残留塩素減少率との関係を距離の組み分け別にその平均値をとり、半対数グラフにプロットしたもので、図中①は塩素注入率を1.5 ppmに増大した直後の市内給水栓(423ヶ所)の残留塩素試験成績より、②は塩素注入率1.5 ppmであった昭和25年、26年、27年の給水栓50ヶ所の成績より得たものである。①、②である距離以上はいずれも一応直線で結ばれるが、①では浄水場から6.6 Kmまではほとんど塩素が消費されていない。また②では塩素消費の割合が京都市や①に比べて低くなっている。このように直線の傾向は地域によつて異なるが、残留塩素の残留率の対数と浄水場からの距離とはほぼ一次式の関係を示し、式-(1.23)のような傾向があることがわかる。

$$C = C_0 e^{-K_L L + a} \quad \dots\dots\dots (1.23)$$

C : 浄水場からの距離 L における残留塩素濃度 (mg/ℓ)

C₀ : 浄水場における残留塩素濃度 (mg/ℓ)

L : 浄水場からの距離 (Km)

K_L : 距離による残留塩素消費速度定数 (Km⁻¹)

a : 定数

図-1-(29) より計算すれば、京都市では K_L = 0.138 Km⁻¹, a = 0, 大阪市では① L ≥ 6.6 Km において, K_L = 0.138 Km⁻¹, a = 0.91, ② L ≥ 2.6 Km で K_L = 0.016 Km⁻¹, a = 0.076 となっている。

最初に述べたようにこの資料には水理的条件が含まれていないが、これは実測資料がなかったことと、実測資料があつたとしてもそれが非定常状態であるので、この面から厳密な解析はまだ困難である。そこで距離の組み分け別に平均値をとり、浄水場からの距離と残留塩素の関係をまとめた。

4-2 給水栓に残留塩素が見い出されない場合の水質

4-2-1 概 説

4-1で述べたようにして配水管の末端の残留塩素を0.1 ppm以上に保つとしても給水栓において残留塩素が零である場合がしばしば見い出される。それは(1)給水管が非常に長いとか(2)長時間水が使用されていない、(3)給水不良箇所に設置された給、配水タンクを経た水(4)鋼管などの塩素消費の激しい給水管を経た水、などであるが、実際問題として給水栓の末端にまですべて残留塩素が0.1 ppm以上なるように浄水場の塩素を強くすることは不可能に近い。そこでその対策として、①使用に先き立つて十分に放水し滞留水を一掃する、②給水管を塩素消費の少ない材質、たとえば、塩ビ管などに取り換える、あるいは③一度タンクに貯留するところでは、タンク内部をできるだけ清浄に保つ、④タンク内でできるだけ水を滞留させないようにする、などの処置をとることが望ましい。しかしながら、給水栓以下の流末装置のようにその水質の責任が水道供給者側でない場合においては、需用者側にとってその水質管理はなかなか励行され難いものであり、塩素の無い水がそのまま使用される場合が多い。こうした場合の水質について十分に検査をしておき、速やかに処置を講じるなり、指示を与えることは水道供給者の義務である。

以下、配水管に直結した給水管の給水栓、配水タンクおよび給水タンクなどにおいて残留塩素の見い出されない場合の水質について検討を加えてみる。

4-2-2 配水管に直結した給水管の場合

一般に残留塩素が見い出されない場合、単に塩素がないということのみならず鉄さびがでるとか濁りが生じるとか他の面での水質悪化をともしることが多いが、ここでは特に塩素殺菌と関係の深い一般細菌数および大腸菌群のみを対象にした。

図-1-(30)は昭和25年から37年の間における京都市、大阪市の残留塩素が無い場合の給水栓一般細菌数の頻度分布図であり、塩素のない給水栓の89%以下は一般細菌数1 ml中10以下、9%が50以下、2%が160以下となっている。一方大腸菌群は2件を除いて他はすべて陰性であった。こうしてみると復活現象による細菌の増殖は比較的少なく特に懸念するほどのことはないと思われる。しかしながら水自身に殺菌力がなく他からの汚染に対して爆発的に細菌の増殖をまねくおそれがあるから常に注意する必要がある。

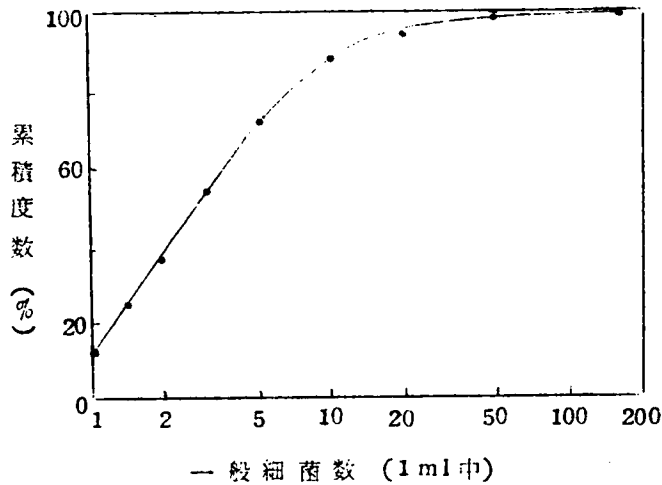


図-1-(30) 配水管に直結した給水栓に残留塩素
のない場合の一般細菌数
(昭和25年～37年 京都市, 大阪市)

4-2-3 配水不良地区に設けられた配水タンクからの給水

ここで述べる配水タンクとは、高地区で水圧が不足する場合とか、水圧が十分あるが配水管径が小さく水量が不足する場合に水道供給者が便宜的に設置した配水タンクであり、夜間水需用の少ないときに直接または加圧式により高所の配水タンクに貯水しておき昼間これを配水する方式のタンクを指す。このような配水方式をとっている箇所はすでに配水タンクに流入する以前で残留塩素が少なく、配水タンクでさらに塩素が消費されるので給水中に残留塩素が見い出されない場合が多い。したがってタンクに流入する配水はタンクを十分に滅菌する能力がなく一旦タンク内に細菌が存在するとそれが細菌数に比例して急速に増殖するので、配水タンクが絶好な細菌培養場のような役割をもち給水中に細菌が増加するケースが考えられる。

表-1-(6)は著者が調査を行なった配水タンクの残留塩素と細菌検査結果である。配水タンク13ヶ所中残留塩素が6ヶ所もあり、その中で一般細菌数が非常に増殖している場合が認められ、大腸菌群も陽性の場合が2例あった。

表-1-(6) 配水不良地区(高台),小貯水タンクの水質
(昭和34年,夏 K市)

タンク番号	残留塩素 ppm	一般細菌数 (1mℓ中)	大腸菌群 (50mℓ中)
A	0.5	—	—
B	0.3	—	—
C	0.3	—	—
D	0.2	—	—
E	0.1	—	—
F	0.05	1	(-)
G	tr	0	(-)
H	0.2	—	—
✧	0.0	0	(-)
I	0.0	1	(-)
✧	0.0	1	(-)
J	0.0	6	(-)
K	0.0	23	(+)
✧	0.0	10,000	(-)
L	0.0	0	(-)
✧	0.0	50,000	(+)
M	0.0	57,000	(-)

4-2-4 給水タンクの場合

近年,住宅団地の建設,ビルの増築など高層建築が増加してきたが,それにともない給水タンクの数も非常に増加してきた。4-2-1でも述べたように流末装置の水質管理は水道供給者の所管外であるのでかく管理が怠られがちであるが,配水タンクの場合よりさらに条件が悪いので一層水質の悪化が予想される。

図-1-(31) は給水タンクを経た給水栓で残留塩素が零の場合の一般細菌数頻度分布図で

ある。給水タンクの約41%が残留塩素 0.05 ppm 以下であり，一般細菌数は 1 ml 中 10 以下が 88%，11～2700 が 12%であった。また大腸菌数は一般細菌数 11 以上ですべて陽性（50 ml 中）となっている。このように給水タンクを経た水は配水管に直結した給水栓の水に比べて水質的に常に危険側にあることが認められる。

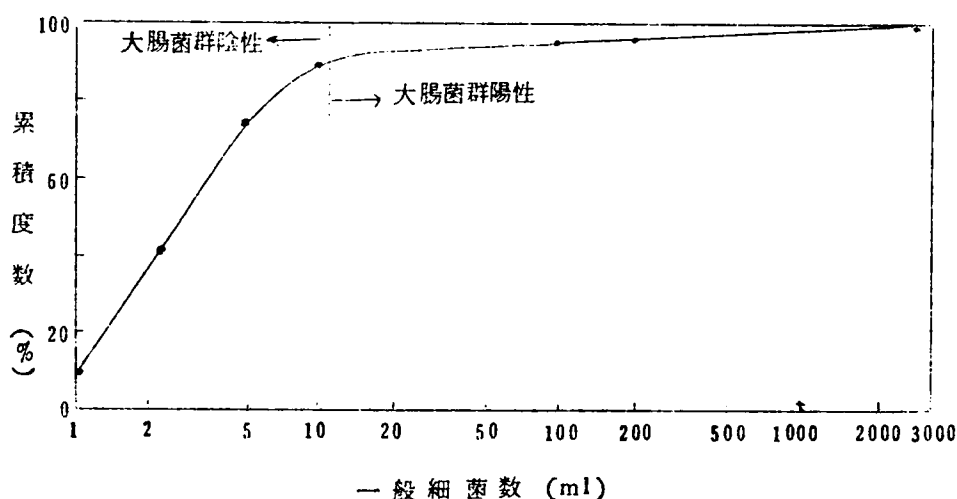


図 - 1 - (31) 給水タンクを経て給水栓に残留塩素のない場合の一般細菌数頻度分布
(京都市，大阪市 昭和31年～37年)

4-3 浄水場における後塩素処理と末端給配水タンクの塩素管理

4-3-1 概説

4-1，4-2において，浄水場の残留塩素と給配水管の残留塩素との応答関係および残留塩素の無い給水栓の水質について検討し，特に給配水タンクの水質管理に注意を払わねばならないことを指摘したが，これらの結果に基づき4-3では，浄水場での後塩素注入率の決定および末端給配水タンクの水質管理のありかたについて検討を行なった。

4-3-2 配水池における遊離塩素濃度

後塩素処理における残留塩素は滅菌を完全に期するため，すべて遊離塩素を示標にして論じる。すなわち，配水池における遊離残留塩素は，配水池自体で完全滅菌できる程度の塩素濃度

であると同時に、給配水施設で遊離塩素が検出され、細菌学的にみて安全性が保証できる程度の塩素濃度であることが要求される。前者に必要な塩素濃度は後者の塩素濃度より低い値を示すのが普通であるから、通常後者の濃度に支配される。

したがって、配水管末の遊離残留塩素が常時 0.1 ppm 以上存在することを目標にして配水池の残留塩素濃度が決定されるが、その値は配水管網の状態、管種、滞流状態などによつて変わるので、各地の浄水場で統一した値は決められない。基本的には、2-1、4-1で論じたように、給配水管での残留塩素消費速度はその濃度に比例するから水理条件がはつきり与えられれば式-(1.19)、(1.22)によつて計算できる。このためには配水管網の状態を把握するとともに、4-1-3で述べたように安全側を見込んで日平均給水量を上廻る時期には日平均給水量を、日平均給水量を下廻る時期には日最小給水量を基準にした各管路流量と滞流時間を知るための管網計算を行なわねばならない。水道施設基準³¹⁾によれば、従来の管網流量計算の基礎である計画時間最大給水量と日平均給水量との比は $1.69 \sim 2.25 : 1.00$ (1日流量に換算)である。また日平均給水量と(年間)日最小給水量との比は京都市では $1.00 : 0.79$ (昭和35年~38年)³²⁾となつている。流量が管網で一様に減少するという仮定をおけばすでに管網計算のできている配水管網では日平均給水時や日最小給水時における管網流量や滞留時間の計算は比較的容易であり、その計算例はすでに4-1-3で述べた。さらに各管路の残留塩素消費速度定数のより正しい資料を集めることも必要である。なお計算の基準となる地点は塩素消費量の最も大なる遠距離の配水管を対象にしなければならない。

一方、管網流量、滞流時間などの計算が容易に得られないときには4-1-4に示したように配水区域残留塩素分布図を作り、その図をもとにして式-(1.23)に必要な諸定数を決め、その式から浄水場からの距離 L が最大になる地点での残留塩素濃度を 0.1 ppm ($C_j = 0.1$) として、浄水場遊離塩素濃度 C_A を求める簡便法も考えられる。図-1-(29)のa)では $K_L = 0.138 \text{ Km}^{-1}$ となり、 $L_{\max} = 20 \text{ Km}$ で $C = 0.1 \text{ ppm}$ に保つには浄水場での遊離塩素は 1.64 ppm ($C_A = 1.64$) でなければならない。

以上述べた2つの方法によつて配水池の必要遊離塩素濃度が決定できるが、従来の配水管配置計画では、単に必要な流量および水圧の確保のみに重点がおかれ、水質的配慮は比較的小ろそかにされていた。今後は配水管内での滞流時間をも考慮に入れて、できるだけ各給水地区への流下時間を均等化するとともに、極端に流下時間が長くなるような管網配置は避けるよう逆に塩素管理の面から配水管網計画を規制することも必要である。

4-3-3 後塩素処理の塩素注入率

4-3-2で述べた経過にしたがつて配水池の遊離残留塩素濃度が定まり、それを目標にして後塩素注入率を決定せねばならないが、そのためにはろ過水の塩素要求量を正確に把握せねばならない。ろ過水にアンモニア性窒素やアルブミノイド性窒素が含まれていると当然BP処理を行なうことが必要であり、遊離塩素を見出すまでに多量の塩素を消費する。ここでBP処理を含めた水の塩素要求量が常に一定ならば、塩素注入率を決めることは比較的容易であるが、塩素要求量が絶えず変動するところでは、できるだけ速やかにその値を検知することが必要である。現在の段階では、塩素要求量を事前に検知しそれに応じて塩素注入率を変化させるといういわゆる、完全なフィード・フォワード式の自動制御は不可能である。そこで次善の策として事前に採水したろ過水につき、 $\text{NH}_3\text{-N}$ の測定あるいは塩素要求量の測定などにより塩素注入率を推定することや、ある程度の時間おくれは止むをえないが、塩素注入後の残留塩素を検知し、それによつて塩素注入率を制御するフィード・バック式の制御方式が考えられる。この際残留塩素の自動測定装置として連続光電比色法、ポーラログラフ法、あるいは連続電量滴定法によるものなどがあげられるが、その基本原理は塩素の酸化反応であつて遊離塩素と結合塩素を含めた全残留塩素を記録するものが多い。しかしながらここでは遊離塩素と結合塩素を区別して知ることが必要であり、そのためには両者の酸化力の差を利用して区別することが有望な方法であり、第1節で明らかにしたごとく酸化還元電位の測定が有力な手段を提供する。したがつてORPの自動測定は塩素管理上の重要測定項目の1つに数えられる。この際、遊離塩素ではEh(酸化還元電位)が1.0 Volt以上に達することが目安になる。

4-3-4 末端給配水タンクの滅菌

4-2で検討したように末端給配水タンクで残留塩素がなくなると、タンクが細菌の培養床となり、時には爆発的に細菌の増加することがある。特に流末装置である給水タンクは水道供給者の管理外であるので管理が不十分となる危険性があることは先に述べた。ただここで幾分安心できることは大腸菌などの病原性細菌は水を媒介として伝播されることがあつても、それ自体は水中ではほとんど増殖しないことである。しかしながらそれは残留塩素が零のままでよいという理由にはならず、外部からの汚染に対して万全を期するためにも残留塩素を保持しておくことが必要条件である。したがつてその対策としてつぎのことが考えられる。

(1) 末端給配水タンクの管理はとくに厳重にして常に残留塩素を測定するよう配水タンクの管理者(水道供給者)や給水タンクの管理者に義務づけること。

(2) 給配水タンク流入水には常に残留塩素 0.1 ppm 以上有するよう浄水場の残留塩素を

増すこと。

(3) 給水タンクの内面はプラスチックやペイント塗装などの塩素消費の少ない材質のものを使うこと。

(4) タンク内面と貯留水との接触面積ができるだけ少ない形状のタンクを選ぶこと。

(5) タンク内の簡易滅菌を行なうこと。

(1) は現在比較のおろそかにされている点であり、特に給水タンクの水質検査に対する法的規制のない現状であるから速やかに立法的措置がとられることが望ましい。(2) は式-(1.19), (1.22) を基礎にして算出できる。(3), (4) は pH や濁り、色度などを考慮して考えることが必要である。(5) のタンク簡易滅菌法の1つとして次亜塩素酸ソーダの注入がある。京都市では浄水場の塩素注入機を利用して NaOH に塩素ガスを吹込むことによつて NaClO を自家製造し配水タンクの滅菌に利用している³³⁾ この際有効塩素は 60,000 ~ 70,000 ppm で NaClO 1ℓ 投入すれば 120 ~ 140 m³ のタンクの遊離塩素を 0.5 ppm 程度に保つことができる。次亜塩素酸ソーダの殺菌力は塩素水に比べて若干 pH が高くなるので殺菌力は幾分おちるともみられるが実験の結果塩素水とほとんど差がないようである。

第 1 編 の 総 括

本編においては上水浄化における酸化処理の重要問題である塩素殺菌を論じた。すなわち、上水浄化は沈殿、ろ過、殺菌の3主要過程より成り立つが、前2者は主として浮遊物の除去を対象にしており、細菌除去の完全な決め手とはなり得ない。ことに水源水質の悪化にともない原水水質が浄水場の処理限界を上廻つて来ているような現況にあつては、塩素殺菌が飲料水たる最低資格を保証する唯一の手段であるといつても過言ではない。

この塩素殺菌の歴史は古く、ある程度基礎研究も進み、最近では処理水量と対応させた塩素の自動注入、あるいは残留塩素の自動測定など自動制御化が進められている。しかしながら、実際の上水浄化の処理過程との関係において塩素注入率を決定することに対する基礎的知識にまだ不備な点も多く、終戦後駐留軍の影響もあつて一時塩素処理への関心が高まつたものの、その後はあまり研究が進められていない。幸い著者は実地において上水水質管理を担当する機会を得たので、その間の経験を生かして塩素殺菌処理について再検討を行ない、従来の知見に

新らたな研究成果を加えた。各節の成程を要するところのようである。

第1章第1節では上水処理では新しい概念である酸化還元電位（ORP）から塩素処理を説明することを試みた。その結果、(1)地表水の化学作用とORPの関係を説明し、pHと塩素の形態と電位の関係を示して Charlot の図（図-1-（1））が塩素処理の作用を理解するうえで非常に役立つこと、(2)塩素単独および $\text{NH}_3 - \text{N}$ の存在における塩素のORPとpHとの関係を測定し、遊離塩素と結合塩素との間に明らかに電位の差があり、ORPの測定により両者が区別できること、(3)不連続点塩素処理において不連続点で急激に電位が上昇することからORPの測定が不連続点検出の有力な手段となること、(4)必要塩素量決定のためにはORPを示標とした塩素水と塩素処理対象水との酸化還元滴定法が便利な方法であること、などを明らかにした。

このように酸化還元電位測定を塩素管理手段に用いることにより、従来検出が困難であつた結合塩素と遊離塩素の区別、あるいは不連続点塩素処理の塩素注入量の決定、不連続点の検出などが容易となつた。この不連続点塩素処理は原水水質の悪化にともない今後ますます重要な度を加えるものである。

第2節は残留塩素の残留効果に関する研究であり、一度注入された残留塩素が水中でどれだけの時間保持され、どの程度消費されるかをしらべ、さらに残留塩素が消滅した後、一般細菌数がどの程度増殖するかを検討した。この研究は後塩素処理の塩素注入率決定の基礎資料となる。基礎実験ならびに収集資料を整理した結果、残留塩素消費速度はそのときの塩素濃度に比例する一次反応式にしたがう（式-（1.16））ことを確めた。またこのときの残留塩素消費速度定数 K は温度、かく拌、被酸化物の存在などによつて異なり、新設配水管では $4.1 \sim 14 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$ 程度であることを明らかにした。さらに残留塩素の消滅したところでは一般細菌数が急激に増加する事実があることを実証した。

第2章は実施設における塩素殺菌管理に関する研究である。

第3節では京都市および大阪市の実測成績をもとにして前塩素処理の機能を解析した。前塩素処理は沈殿、ろ過による細菌除去を完全なものにするための補助手段ではあるが塩素殺菌に対する2重の安全策をとる立場に立ち、一応ろ過水で一般細菌数 1 ml 中 100 以下、大腸菌群 50 ml 中に不検出という飲料水基準にすることを前提にして論じた。長谷川、末石らの方法を応用して、沈後水、ろ過水の残留塩素を示標にし、原水、沈後水一般細菌数の組み分け別における沈後水、ろ過水一般細菌数の頻度分布を求めた結果、沈後水残留塩素 0.05 ppm 以上、ろ過水では残留塩素 0.1 ppm 以上に保てば常に上記飲料水の基準に合格することが

明らかとなった。さらに検討した結果ろ床で細菌が増殖する夏期を除けば沈降水残留塩素 0.05 ppm のみを目標にすれば十分であり、ろ過水では残留塩素を 0.1 ppm 以上保つ必要はないことを確めた。

第4節では給配水施設の残留塩素と浄水場の残留塩素との関係を解析し、給配水施設の塩素管理を完全なものにするために必要な浄水場残留塩素濃度を決定する方法を導いた。すなわち、配水管網配流経路、流量、流下時間および管内塩素消費速度などの関係から任意の流出点における残留塩素濃度を計算する理論式(式-(1.19)、(1.22))を誘導し、常に残留塩素が実際の場合より低くする安全側をとり、日平均給水量や日最小給水量を基準にした計算例を示した。一方上記水理条件が明らかな場合の解析法の1例として浄水場残留塩素と配水地区残留塩素分布の関係を示した実測資料から距離別に組み分けし、その距離と距離別平均残留塩素との関係を求めると指数関数式が得られた。この関係式もまた給配水管の残留塩素を予測する簡便法として有用である。さらに配水管末にまで残留塩素が認められても実際給水栓に残留塩素がない場合の水質について調査した。その結果、一たび末端配水タンクや給水タンクに貯留されて給水される場合、残留塩素がないとタンクが絶好の細菌培養床となり、以下の給水栓において多量の細菌が供給されるおそれのあることを指摘し、その対策として給配水タンクの塩素測定強化、タンク簡易滅菌を行なうことなどについて論じた。最後にこうした給配水施設に必要な残留塩素を保つために必要な浄水場の残留塩素濃度を決定する方法や決められた塩素濃度を保つための塩素注入率の決定方法などについて検討した。この塩素注入率を決める場合に酸化還元電位の測定が有力な手段となることはすでに第1節で述べた。

参 考 文 献

- 1) 為藤隆弘：“水道行政の沿革”，水道行政注提要，p.5，昭和34年8月。
- 2) S.R.Weibel, F.R.Dixon, R.B.Weidner and L.J.MaCabe：“Water-Disease Outbreaks, 1946~60”，JAWWA, Vol.56, No.8, P.947~958 (1964)。
- 3) 今井清：“吉備上水道の集団赤痢”，水道協会雑誌，278号，P.34，昭和32年11月。

- 4) 小島三郎 他 : “静岡県焼津市に発生した集団赤痢に対する調査の報告書”, 水道協会雑誌, P. 68, 昭和34年5月.
- 5) 牧野四郎 : “宮城県村田町上水道の赤痢集団発生について”, 水道協会雑誌, 307号, P. 18, 昭和35年4月.
- 6) APHA, AWWA, WPCF : “Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water”, 11ed., P.81~102, (1960).
- 7) G. Charlot : “L'analyse Qualitative et les Reactions en Solution”, Masson et C Edileurs (1957).
- 8) G. Charlot 著, 曾根興三, 田中元治訳 : “定性分析化学I”, 共立全書, P.97~100, 昭和33年.
- 9) 中西弘 : “塩素処理と酸化還元電位”, 水処理技術 Vol.2, P.20, 21(1961).
- 10) A.T.Palin : “The Estimation of Free Chlorine and Chloramine in Water”, J. Inst. Water Engrs., 3. P.100 (1949).
- 11) R.J.Baker : “Type and Significance of Chlorine Residuals”, JAWWA, Vol.51, No.9, P.1188 (1959).
- 12) H.A.Faber : “Super Chlorination as Practiced in North America”, W.W.S., 86, P.337 (1939).
- 13) C.K.Calvert : “Treatment with Copper Sulphate, Chlorine and Ammonia”, JAWWA, Vol.32, P.1155 (1940).
- 14) 広瀬孝六郎, 洞沢勇, 岩戸武雄, 萩原耕一, 中島文雄 : “水の不連続点処理に関する研究”, 公衆衛生学雑誌 I, P. 17, 昭和21年.
- 15) 島貫光治郎 : “残留塩素の作用について”, 工業用水, No.25, P.39, 40, 昭和35年.
- 16) C.K.Calvert : “Treatment with Copper Sulphate, Chlorine and Ammonia”, JAWWA, Vol.32, P.1155 (1940).
- 17) 河村勸 : “汚染を受けた原水の Break - Point 塩素処理について”, 水道協会雑誌, 第364号, P.31, 32 (1965).
- 18) 島貫光治郎 : “残留塩素の作用について”, 工業用水, No.25, P.54~56

昭和 35 年 .

- 19) 川北四郎 : “大阪市における配水管塩素減菌試験” , 水道協会雑誌 , 第 17 号 ,
P. 12 , 昭和 24 年 .
- 20) 大阪市水道局水質試験所 : “調査報告ならびに試験成績” 第 2 集 , P. 52 ~ 59 ,
昭和 25 年 .
- 21) 長谷川寛一 , 末石富太郎 , 藤原啓助 : “浄水場における水質指標の分布と水質管理
との関係について” , 水道協会雑誌 , 第 337 号 , P. 76 ~ 79 ,
昭和 37 年 .
- 22) 大阪市水道局水質試験所 : “調査報告ならびに試験成績” , 第 14 集 , P. 72 ~
101 , 昭和 37 年 .
- 23) G.M. Fair & J.C. Geyer : “Water Supply and Waste
Water Disposal” , John Wiely , P. 800 ,
(1954) .
- 24) 広瀬孝太郎 : “上水道学” , P. 309 , 昭和 29 年 4 月 .
- 25) G.M. Fair & J.C. Geyer : “Water Supply and Waste
Water Disposal” , John Wiely , P. 799 ,
(1954) .
- 26) 大阪市水道局水質試験所 : “調査報告ならびに試験成績” , 第 4 集 , P. 76 ~
77 , 昭和 27 年 .
- 27) 辻藤太郎 : “亜鉛鍍鋼管に関する試験および銅管に関する試験” , 大阪市水道局水
質試験所報告 , 第 2 集 , P. 116 , 117 , 昭和 25 年 .
- 28) 大阪市水道局 : “鋼管塗装剤の水質に与える影響に関する試験” , 大阪市水道局水
質試験所報告 , 第 7 集 , P. 160 , 161 , 昭和 30 年 .
- 29) 大阪市水道局 : “ポリエチレン管の水質に関する試験成績” , , 大阪市水道局水質
試験所報告 第 9 集 , P. 169 , 170 , 171 , 昭和 32 年 .
- 30) G.M. Fair & J.C. Geyer : “Water Supply and Waste
Water Disposal” , John Wiely , P. 806
(1954) .
- 31) 日本水道協会 : “水道施設基準解説” , P. 8 (昭和 37 年) .
- 32) 京都市水道局 : “水道統計年報 , 昭和 35 , 36 , 37 , 38 年” .

33) 京都市水道局水質試験所 : “水質試験年報 第15集”, P. 91, 92,
昭和 37 年。

第2編 接触酸化法を中心とした 鉄，マンガン除去の研究

—特にマンガンの除去について—

第2編の概説

1) 鉄・マンガンによる障害

地下水を用水源としているところでは鉄、マンガンを溶存している場合が多い。特に地中が還元性であつたり、重炭酸塩を含むところでは鉄、マンガンを溶解する機会が多いのでその含有率も高い。また、河川水でも札幌市の例のごとく鉱山排水の流入、あるいは工場排水、下水などで汚染される場合には鉄、マンガンが存在することもある。さらに湖沼や貯水池においても酸素が欠乏し還元状態となつたとき底層水中に鉄、マンガンの溶出が認められる。

これら用水中の鉄、マンガンによる障害は古くから知られ、いわゆる「かなけ」のある水として飲料水、洗たく用水、あるいは漂白、染色、製紙などの種々の工場用水などで障害を与えている。飲料水として多量のマンガンを摂取するとビタミン欠乏症状があらわれ、岩手県下の風土病である「がつつちやき病」はマンガン障害の一例である。¹⁾ また、緑茶の風味を害することはすでに知られている。さらに鉄、マンガンの酸化物が配水池や配水管に付着し、管内流速の変化によつて一度に流出し、いわゆる「赤い水」「黒い水」の原因となることは著者も経験したところである。

現行の水道法の水質基準によれば鉄、マンガンの許容量はいずれも 0.3 ppm 以下となつている。しかしながらこれは非常に甘い基準値であつて、これより遙かに低い値でも着色などの種々の障害が発生し、特に漂白、製紙工業などでは 0.05 ppm あるいはそれ以下の値に抑えることが必要である。このような現実とマンガン処理技術の向上によつて間もなく水道法の水質基準値も「Mn 0.05 ppm 以下」に改正される見込みである。

2) 研究経過の概要

本研究の直接の動機は著者が京都市水道局水質試験所に在職中の昭和32年4月、当時淀町にあつた簡易水道が京都市に編入せられ、その施設の維持管理が水道局に委ねられたことに始まる。同施設の原水は鉄 0.08 ppm、マンガン 0.65 ppm 程度を含む地下水であり、建設当時、エアレーション、急速ろ過の方式による除鉄、除マンガン設備がなされていたが、その除去成績は十分でなく、その後京都市に引きつがれてから市水道局水質試験所が中心になつて、

除マンガン法の研究を進めてきた。すなわち、当時水質試験所長であつた三木曜一郎氏の着想をもとにして、著者が実験を担当して接触ろ過法の改良法であるマンガン砂による除マンガン法の研究を行ない十分なる除マンガン成績が得られる見込みを得たので、昭和34年2月淀浄水場の除マンガン施設の改良を行ない、100%のマンガン除去成績が得られた。その後全国各地で採用しているマンガン砂による除マンガン法は淀浄水場の処理方式を原型としているものであり、現在では確立された除マンガン法の1つとなっている。

以下本編の研究は著者が昭和36年3月まで京都市に在職中、三木氏の指導のもとに行なつてきた研究ならびにその後京都大学工学部衛生工学教室で合田教授の指導のもとに行なつた接触酸化法を中心にした鉄・マンガン除去の研究成果を集約したものである。

3) 第2編の構成

本編の構成はつぎのようになっている。第3章は接触ろ過法によるマンガン除去の基礎的研究である。すなわち、第1節では従来の接触ろ過法の概説と改良（連続式）接触ろ過法の特長について述べる。第2節では改良接触ろ過法の理論的検討を行ない酸化還元電位を中心とした反応の説明、除マンガン反応式、連続除マンガン処理プロセスの解析結果などについて触れる。また第3節では改良接触ろ過法の基礎実験および中間実験結果について論じる。第4章は接触酸化法の応用研究であり、第4節では共存物質の多い複雑な原水に対する接触ろ過法の適用およびオゾン酸化による除マンガンについて、第5節では改良接触ろ過法の実施設での処理成績について論じる。第6節は接触ろ過法の原理を沈殿池に応用した接触沈殿による除マンガン法の研究であり、最後に第7節において接触酸化法とその他の除マンガン諸法との効率、経済性の比較を行なう。ここで接触酸化法は接触ろ過法、接触沈殿法を含めた触媒酸化法の総称である。

第3章 接触ろ過法によるマンガンの除去の基礎的研究

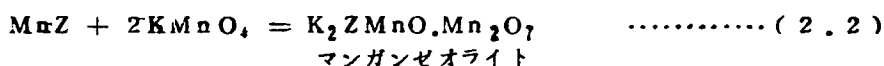
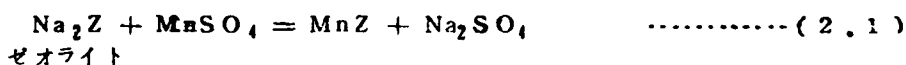
第1節 従来の接触ろ過法と改良（連続式）接触ろ過法の特長

1-1 接触ろ過法の従来の研究

1-1-1 概説

2酸化マンガンのあるいはそれ以上のマンガンの高級酸化物には Fe^{++} および Mn^{++} を酸化する触媒作用のあることはすでに1910年代に報告されており、^{2,3)} ろ材がマンガンの酸化物でおおわれるようになったときはじめて除鉄、除マンガンの有効に行なわれることが経験的に知られていた。

そこで、2酸化マンガンを含む Pyrolusite などのマンガンの鉱石を除マンガンのろ材に利用することが試みられ、2酸化マンガンの粒を利用した除マンガンの法は古いドイツ特許となつてゐる。⁴⁾ さらにゼオライトパームチツトなどの無機イオン交換体に Mn^{++} を交換吸着させ、そのうえに過マンガン酸カリ溶液を加えて酸化処理したマンガンのゼオライトは接触ろ過法の代表的なろ材として利用されてきた。⁵⁾ その反応式は式-(2.1)、(2.2)である。

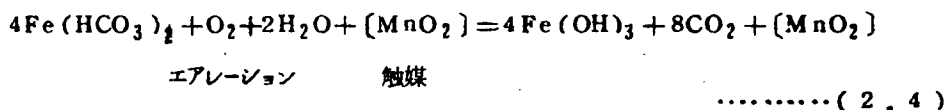
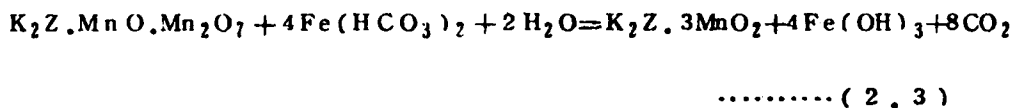


一般に接触酸化とは、酸化の触媒作用と自ら酸化剤としての働きとを兼ねそなえているが、鉄の酸化のようにエアレーションだけで反応が十分に進行するときマンガンの酸化物の触媒作用はそれほど重要でない。

以下、接触酸化法による除鉄、除マンガンの従来の研究とその批判検討について述べる。ここで接触酸化法とは含水2酸化マンガンの砂をろ材とした接触ろ過法および2酸化マンガンの汚泥を用いた接触沈殿法などの接触酸化法の総称であり、本研究以前はろ過による接触ろ過法に限られていた。

1-1-2 除鉄

除鉄に関しては式-(2.3); (2.4)が考えられており、式-(2.3)では $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_7$ が Fe^{++} の酸化剤として作用し自らは還元されて MnO_2 となる。式-(2.4)では Fe^{++} は水中の溶存酸素によつて酸化され MnO_2 は単なる触媒として作用している。



前者の方法はマンガゼオライト法であり、⁶⁾⁷⁾⁸⁾ 式-(2.3)の反応の完了とともに除鉄能力が低下するので過マンガ酸カリで再生される(式-(2.5))



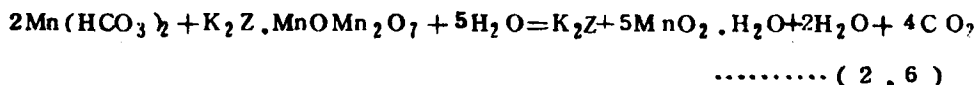
マンガゼオライトの除鉄能力は粒度10~50メツシュのもの1ℓで鉄0.9~1.5gを酸化する程度であり、除鉄操作はろ過速度180m/日以下、1日1回逆流洗浄を行なうのを原則としている。この方法で除去し得る鉄の含有量はせいぜい10ppmまでであり、通常2~3ppmが適当とされている。また処理水の鉄分は0.2~0.3ppm程度であり、鉄を完全には除去し得ない。

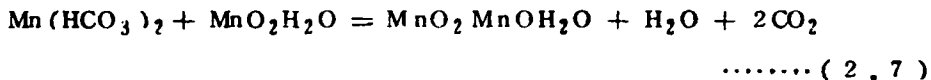
後者の方法では2酸化マンガを含むものが使用せられPyrolusite 鉱などが代表的なものである。この場合酸化に必要な酸素は水中の溶存酸素であるからろ過に先立つて十分エアレーションを行ない、pH6.5以上にすることが必要である。

ろ層は厚さ1m、ろ過速度240m/日程度が標準となつている。⁸⁾

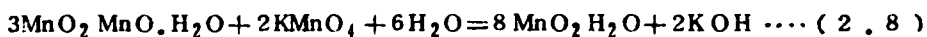
1-1-3 除マンガ

マンガゼオライトあるいは2酸化マンガなどのマンガ酸化物をろ材にしてろ過するとき水中の Mn^{++} はつぎの反応によつて除去される。⁵⁾⁹⁾¹⁰⁾





結局 Mn^{++} は Mn^{+++} まで酸化され、ろ材のマンガン酸化物は 3 価になるまで還元されて除マンガン機能は失なわれる。そこで、ろ床に KMnO_4 溶液を通し酸化し除マンガン機能を回復させる。



この方法によれば、ろ過層厚 1 m で、ろ速 600~750 m/日程度まで除マンガン操作が可能であるとされており、マンガンゼオライト 1 ℓ 当り 0.9~1.5 g 程度のマンガン除去能力がある。

1-1-4 従来の接触酸化法に対する批判検討

接触酸化法で除鉄を行なう場合単に急速ろ過装置のみで除鉄が可能であるがここで問題となるのは、①除鉄ろ材の高価なこと、②イオン交換樹脂の操作と同様、除去-再生あるいは洗浄の反復操作が必要であり、非連続的な操作となつてゐること、③再生剤として KMnO_4 を使用しているので薬品費が高価なこと、④ろ材表面に鉄の酸化物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が付着してマンガン酸化物の上をおおうようになると、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 自体は Fe^{+++} の酸化に僅かながら触媒的な効果はある⁷⁾にしてもその作用はマンガン酸化物に比して遙かに低いので除鉄機能が低下することなどである。しかしながら、鉄は単なるエアレーションあるいは塩素添加などで十分に酸化されるので除鉄においては特に接触酸化法を採用する理由は見当らない。

一方、除マンガンにおいては直接酸化には過マンガン酸カリやオゾン、2 酸化塩素などの強力な酸化剤を必要とするので、接触ろ過法の方が有利となつてくる。そのうえ接触ろ過法ではろ床に蓄積されたマンガン酸化物がさらに除マンガンに有効に働いてくる利点がある。したがつて除マンガンにおいては接触ろ過法はきわめて有望な方法といえよう。しかしながら除鉄の項において述べたように従来の接触ろ過法では種々の欠点があるので技術的な改良、改善策が必要であり、ここに接触酸化法による除マンガン研究の重要性が認識される。

1-2 改良(連続式)接触ろ過法の特長

1-1 で述べたように従来の接触ろ過法では①マンガンゼオライトのような高価な接触酸化ろ材を使用している、②過マンガン酸カリを唯一の再生剤としている、③除マンガン操作が、

除マンガン→再生の2段階の操作を交互に繰り返す非連続操作となつているなどの欠点がある。したがつてろ材や薬品費などの設備、維持管理費が高価となり、かつ操作も複雑であるので、それらのことが接触酸化法のあまり普及しなかつた原因の1つとなつていた。もつとも簡易水道などではMnの測定すら行なわれておらず、Mnによる障害はFeの障害の中に包括されてしまつて、Mnの存在すら気づかなかつた例の多いのもその原因の1つにあげられる。そこでろ材の改良、再生剤として KMnO_4 以外の薬品の開発、さらに連続的な除マンガン操作の可能性を検討した結果、ろ材として水道用急速ろ過砂に人工的に2酸化マンガンを付着させたもの（これを三木氏はマンガン砂と名付けた。）を開発し、再生剤として塩素を利用することを思いつき、さらに接触ろ過以前に塩素を注入することにより、除マンガンと再生反応とを同時に行なわしめることが可能となつた。以下それぞれの改良点の特長を述べる。

1) マンガン砂

接触酸化法が Mn^{++} と $\text{MnO}(\text{OH})_2$ との反応であるから、ろ材は表面に $\text{MnO}(\text{OH})_2$ が被覆されているものならいずれのろ材を用いてもよいはずである。そこでろ材としてつぎのようなものが考えられる。

(1) 長期間使用のうちに自然に水中のマンガン酸化物が砂に付着したもの。

(2) 2酸化マンガン鉱石

(3) マンガンゼオライト

(4) 人工的にろ過砂にマンガン酸化物を付着させたマンガン砂

このうち、マンガン砂の利点は①ろ材の母体が急速ろ過砂であるのでマンガンゼオライトのように軽質ではなく、既設の急速ろ過設備が十分に活用でき、逆洗時にろ材が流出するようなことはない。②また、除マンガン操作も、ろ材がマンガン砂であること、前塩素注入を行なう、ということを除けば普通の急速ろ過のろ速や洗浄速度などの操作基準に準じて操作を行なえばよい。③ろ材の母体がろ過砂であるのでろ材の価格が安く、容易に入手し得る、などの点である。

2) 再生剤としての塩素の利用

塩素による Mn^{++} の直接酸化は反応速度が低く、かつ5～10ppmの比較的高濃度の塩素を必要とするので、それだけでは除マンガンの実用に供し難い。¹¹⁾しかしながら塩素が接触酸化法における再生剤として非常にすぐれた利点をもつ酸化剤であることを見出した。すなわち、式-(2.8)における $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ から MnO_2 への酸化は KMnO_4 のみならず塩素の比較的低濃度においても速やかに進行することを明らかにした。その結果、再生剤として塩素

を使用することにより，処理操作の簡素化と処理費の軽減を計ることができた。

3) 連続的な除マンガン操作

あらかじめ原水に塩素を注入してろ床で除マンガン反応と再生酸化反応とを同時に行なわせることにより，何時までも除マンガン機能を失わない永続的かつ，連続的な除マンガン操作を可能にし，除マンガン操作を非常に簡素化することができた。またこの方法においてろ過水の残留塩素が塩素滅菌に必要な濃度になるようにあらかじめ原水の塩素注入量を調節しておけばただ一回の塩素注入により除マンガンと塩素殺菌とを兼ねることができる。

第2節 改良接触酸化法の理論的研究

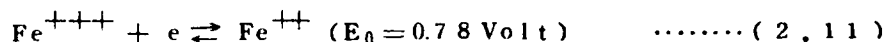
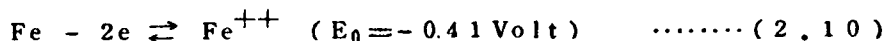
2-1 除鉄，除マンガン反応の酸化還元電位

2-1-1 概説

周知のとおり鉄，マンガン除去の基本原理は酸化反応であるので，従来から行なわれてきている除鉄，除マンガン諸法もあらためて酸化還元電位の面から考えてみると現象を容易に説明できることが多い。過去においても鉄イオンを含む水やエアレーション後の酸化還元電位 (ORP) をしらべて，除鉄の成功，不成功を検討した例¹²⁾や， Mn^{++} 酸化のための過マンガン酸カリ注入量の制御にORPを示標にした例¹³⁾などがみられる。こうした鉄，マンガンの酸化を能率よく行なうためにはまず鉄およびマンガンの形態とORPとpHとの関係を知り，つづいて各種酸化剤のもつORPについて検討を加え，鉄，マンガンの酸化に必要なレベル以上にORPを保つためにはどのような酸化剤が有効であるかを知ることが必要であり，そのことによつておのずから合理的な鉄，マンガン酸化法を見い出すことができよう。そこで2-1では鉄，マンガンの酸化還元電位と各種酸化剤の酸化還元電位について論じ，それらの酸化剤が電位的にみて鉄，マンガンの酸化を十分行ないうるかをまず文献によつて検討した。

2-1-2 鉄の酸化還元反応と電位

鉄は酸化還元反応においてつぎのような電位をもつ。



E_0 : 標準酸化還元電位

酸性では Fe^{+++} 0.01モルのとき，pH2.2以上で $Fe(OH)_3$ の沈殿が生じ，それ以上

に pH が増すと見かけの電位は急速に低くなる。またアルカリ性では pH 7.8 より $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の沈殿が生じ、 Fe^{++} は非常に酸化されやすくなる。図-2-(1)は Charlot¹⁴⁾ によって示された、1/100モルの鉄についての“みかけの電位”と鉄の形態と pH との関係をあらわした平衡図である。一般に地下水の鉄の含有量は 5.0 ppm 以下の場合が多いが、このような低濃度の場合の平衡も図-2-(1)と大差がないと考えられるので原図のまま掲げた。ここにおける“みかけの電位”とは Nernst の式において活動度の代わりに濃度を用いた場合の E_0 (標準酸化還元電位)に相当する値である。¹⁵⁾ 図-2-(1)をみると Fe^{++} の酸化に必要な ORP と pH との関係が明瞭に理解でき、酸化を容易にするためには pH をあげるかあるいは ORP をあげることが必要であることがわかる。

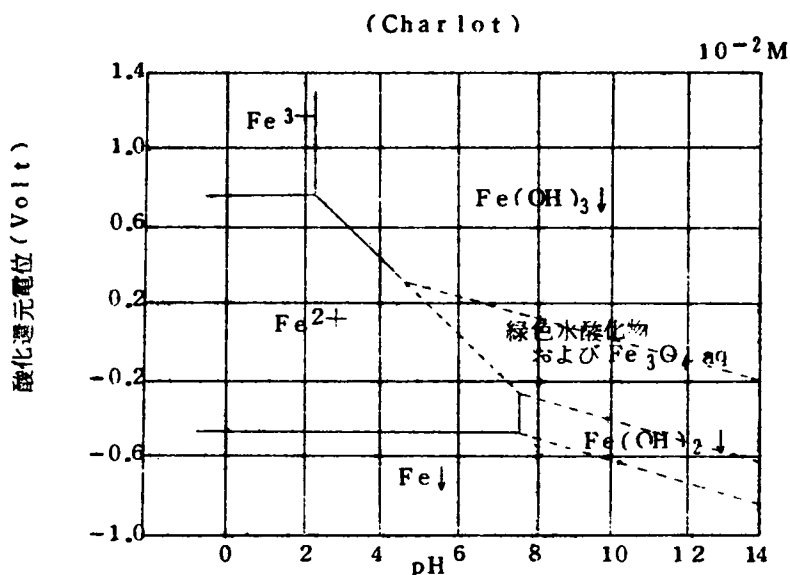
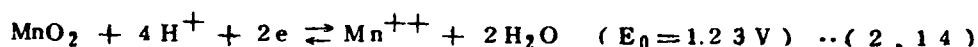
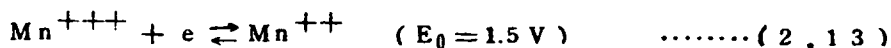
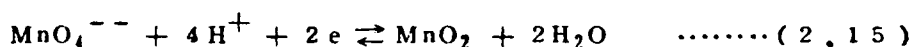


図-2-(1) 鉄の酸化還元系のみかけの電位と pH との関係

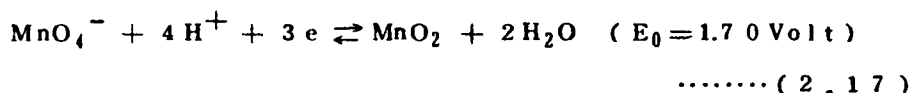
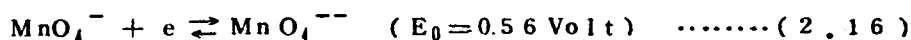
2-1-3 マンガンの酸化還元反応と電位

マンガンの酸化還元反応ではつぎのような電位をもつ。

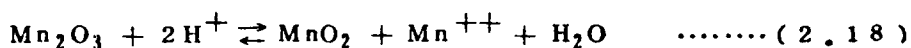




この反応は強アルカリ性のみにおいておこり、1 NのNaOH中では見かけの電位 E_0' は 0.6 Volt である。



Mn_2O_3 は酸性では MnO_2 と Mn^{++} とに分解する。



したがって接触酸化法の主反応である式-(2.18)の左方向への反応は強い酸性側では進行し難く強酸性以外のpHに保つ必要がある。図-2-2はマンガン酸化還元系のみかけの電位とpHとの関係をあらわした図である。図よりマンガン酸化に必要なpHとORPの範囲がわかる。

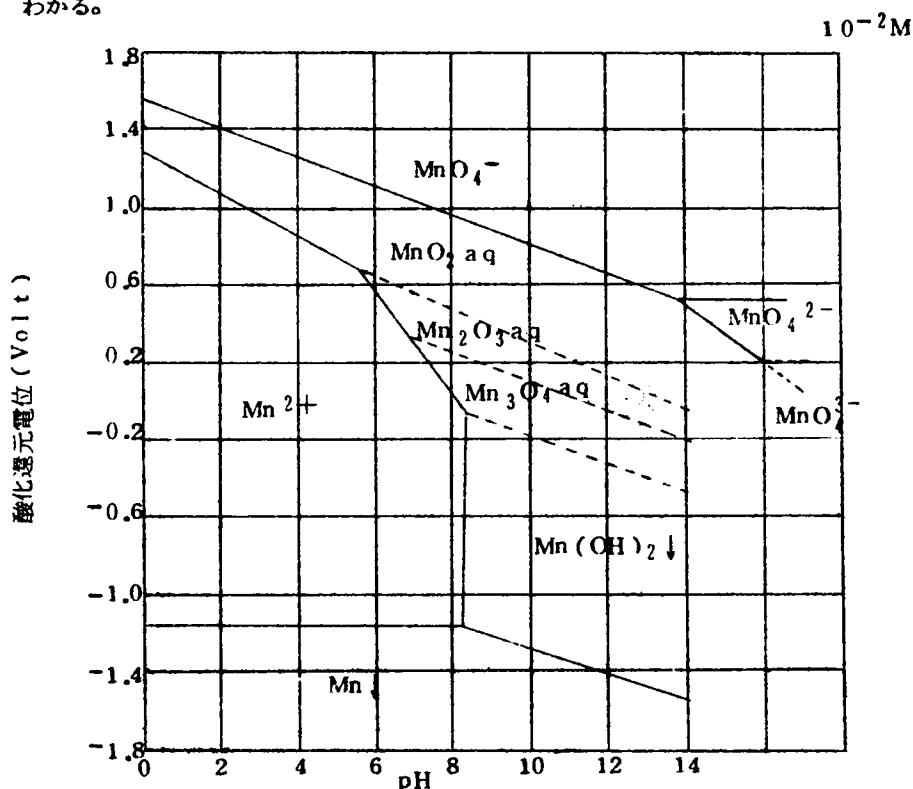


図-2 (2) マンガンの酸化還元系のみかけ電位とpHとの関係
(Charlot)

2-1-4 酸化剤の酸化還元電位

図-2-1)および2-2)で鉄・マンガンの酸化に必要なORPとpHとの関係が示されたが、鉄・マンガンをもそのORP以上に保つためには酸化剤の添加が必要であり、酸化が有効に働くかどうかはその酸化剤のORPによつて判断するのが合理的である。そこで代表的な酸化剤である空気(エアレーション)、塩素、オゾン、過マンガン酸カリなどのORPについて検討した。

1) エアレーション(空気酸化)

エアレーションによる鉄・マンガンの酸化反応は式-(2.19)、(2.20)で示される。

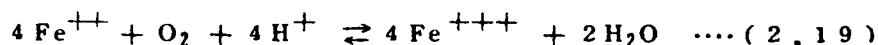
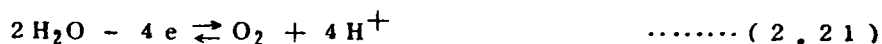


図-2-1)、2-2)より明らかなごとく式-(2.19)、(2.20)の反応におけるORPはpHによつて異なり中性付近ではおよそ0.2 Voltと0.35 Voltとなつている。一方エアレーションにおける $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 系(2.21)のORPは式-(2.22)で示される。



$$E = 1.23 - 0.06 \text{ pH} \quad (1 \text{ 気圧}) \quad \dots\dots\dots (2.22)$$

この関係を図示すれば図-2-3)のようになり、中性ではORPは約0.81 Voltであるからエアレーションだけで Fe^{++} や Mn^{++} を酸化するに足りだけの十分な電位をもっている。したがつて理論的にはエアレーションによる鉄・マンガンの酸化は可能であるが、鉄は比較的速やかに酸化されるのに反し、マンガンではきわめて徐々にしか酸化されない。しかしアルカリ性では酸化が促進される。

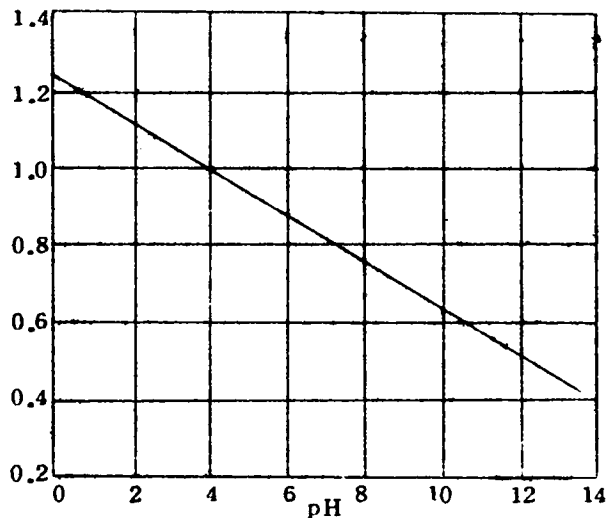


図-2-(3) 液素の酸化還元電位とpHとの関係
(一気圧にある液素と平衡にある水溶液)

2) 塩素酸化

塩素水のORPについては第1章第1節で詳述したのでここで改めて触れないが、空気酸化より遙かに電位が高く、pH 7.0で1.3 Volt程度である。(図-1-(1)参照)

3) 過マンガン酸カリ

図-2-(2)に記載したように KMnO_4 のORPは高くpH 7.0で1.0 Voltを越えている。この値は塩素よりやや低い Mn^{++} を酸化するのに十分な電位がある。さらに KMnO_4 による Mn^{++} 酸化速度は塩素に比べて遙かに早い。

4) オゾン



オゾンはさらに高いORPを有しており、反応はアリカリ性になる程促進される。

5) 過酸化水素

過酸化水素は酸化剤としても還元剤としても作用するが、アルカリ性では Mn^{++} を MnO_2 まで酸化し、過マンガン酸カリを還元する。また MnO_2/MnO 系が触媒作用となつて分解が促進される。酸化剤として作用するときは式-(2.24)、(2.25)還元剤として作用するときは式-(2.26)、(2.27)で示される。



$$E = 1.77 + 0.03 \log [H_2O_2] [H^+] \text{ Volt} \quad \dots\dots\dots (2.25)$$



$$E = 0.68 + 0.03 \log [H^+]^2 / [H_2O_2] \text{ Volt} \quad \dots\dots\dots (2.27)$$

2-1-5 鉄・マンガン酸化物および各種酸化剤のORPとpHとの関係

鉄・マンガン酸化物のORPと酸化剤のORPとから鉄・マンガン酸化反応を予測してみる
とつぎのようになる。

1) 鉄・マンガンの酸化還元系 Fe^{+++}/Fe^{++} および $(Mn^{+++}, Mn^{++++})/Mn^{++}$ のORPより高い電位をもつ酸化剤 ($O_2, Cl_2, KMnO_4, O_3, H_2O_2$ など) はエネルギー的にみて十分、鉄、マンガンを酸化させる能力をもっている。

2) 一般的にいつて反応するそれぞれの物質のORPの差が大きい程実際の反応速度も大きくなる傾向にある。しかしながらエネルギー的に酸化、可能であつても反応がきわめて徐々にしか進まない場合もある。たとえば中性域におけるエアレーションによるマンガンの酸化などがそれである。

3) どの酸化還元系においてもpHがあがる程その系のORPは低下し、酸化剤と被酸化物(鉄・マンガン)とのORPの差はアルカリ性に移る程大きくなる。その結果、アルカリ性側では鉄・マンガンの酸化が促進されることが示唆される。特に中性付近ではpHがあがると鉄・マンガンのORPは急激に低下し、そのため酸化剤との電位差が大となるから、除鉄・除マンガン反応は中性以上のpHに調整することが必要であることがわかる。

4) マンガンのORPは鉄のORPより高く、したがつてマンガンが酸化され難いことが理解できる。

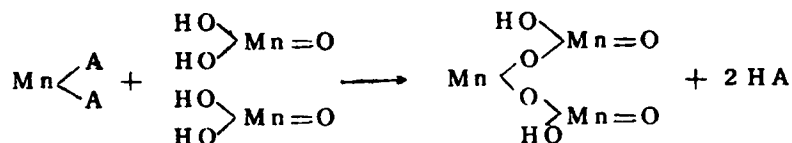
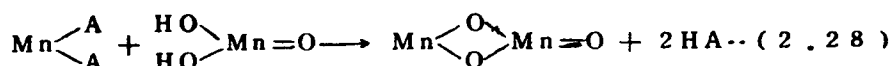
中性付近では $Mn^{++} \rightarrow Mn^{+++}$ までの酸化は複雑で $Mn^{++} \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow MnO_2$ あるいは $Mn^{++} \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow MnO_2$ などの経路をとる。

2-2 接触酸化法の化学反応と固体・液体接触反応

2-1では酸化還元電位を測定することによつて鉄・マンガンの酸化を予測することができ
ることを述べたが、2-2では接触酸化の化学反応機構についてK. Schilling らの所説¹⁶⁾
などを参考にしていま少し検討を行ない、さらに固体・液体接触反応について考察を行なつた。

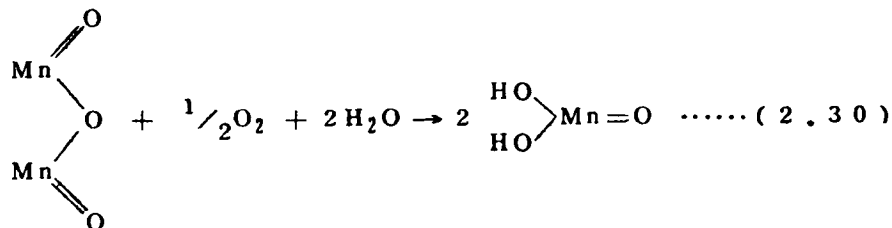
2-2-1 接触酸化法の化学反応

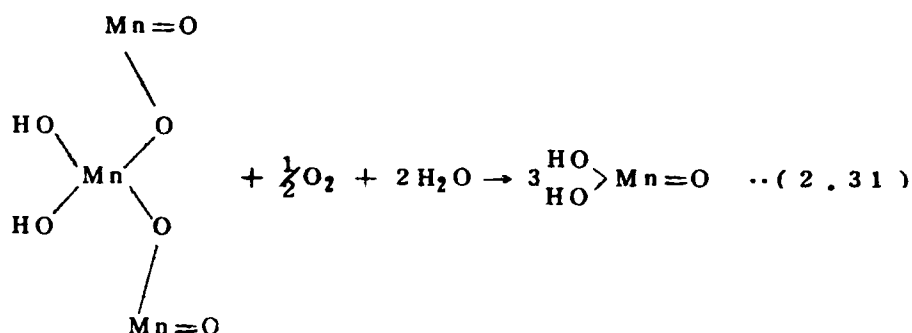
接触酸化法における Mn^{++} の除去機構はつぎのように考えられる。すなわち、ろ床の含水型の2酸化マンガン $MnO(OH)_2$ はマイナスに帯電しており、弱酸としての性質を持つているので、陽イオンである Mn^{++} を交換吸着する性質を持つが、2酸化マンガンの両性的な性質からみて $MnO(OH)_2$ は吸着した Mn^{++} と一種の塩を作り、2価と4価のMnの結合した化合物を得る。つづいてこの物質は分子内転位によつて3価のマンガンの移行する。また一部には Mn^{++} 1分子と $MnO(OH)_2$ 2分子との反応もある。これらの関係は式-(2.28), (2.29)によつて示される。



ここで A: Anion

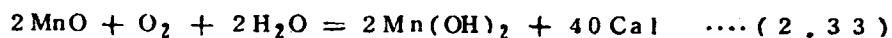
一方、再生反応は空気、塩素あるいは過マンガン酸カリなどの酸化剤によつて起こるが、エアレーションでは反応が緩慢である。この反応は式-(2.30), (2.31)に示される。





式-(2.28)~(2.31)までの反応にはまだ仮説の域を脱しないものも含まれているが、多くの経験的な事実からみてもまず妥当なものと考えられる。またこれらの反応はpHと密接な関係があり、OH⁻によつて促進されるが中性域でも進行しその場合は高アルカリ域におけるようなフロックの沈着のない利点がある。

また酸化のエネルギーは式-(2.32)、(2.33)のように、Mn⁺⁺→Mn⁺⁺⁺の発熱量はFe⁺⁺→Fe⁺⁺⁺の発熱量の約1/6であり、エネルギー的にみてもMnはFeに比べて酸化が容易でないことがわかる。このことは逆に鉄・マンガンバクテリアのごとく酸化のエネルギーを利用している微生物にとっては、同じエネルギーを得るのに鉄の6倍量のマンガンを酸化することになる。



2-2-2 固体、液体接触反応

接触酸化による除マンガンの反応は液体-固体間の不均一系の反応であるが厳密な意味での固体触媒反応とは異なる。すなわち実際の除去機構は物理的現象と化学反応とに分けられつぎの5段階によつて起こるものとみななければならない。

- ① Mn⁺⁺(液体)のMnO₂粒子(固体)表面への拡散
- ② Mn⁺⁺のMnO₂粒子内部への拡散
- ③ Mn⁺⁺とMnO₂との化学反応
- ④ 反応生成副産物(H₂O、CO₂など)のMnO₂粒子表面への拡散

⑤ 反応生成副産物の外部溶液への拡散

ここで①②④⑤は物理的な拡散現象であり、③のみが化学反応である。したがって観察されるマンガン除去の速度には拡散速度と反応速度とが関係している。

ここでは MnO_2 は酸化剤あるいは吸着剤として作用している。一方再生反応も同様に考えられ、①酸化剤の MnO ・ MnO_2 粒子表面および内部への拡散と②酸化剤と $MnOMnO_2$ 粒子との化学反応、とに分けられる。ここで反応を総括してみたとき、 $Mn^{++} \rightarrow MnO_2$ の反応であり、この反応が MnO_2 が介在することによって促進されているから結局 MnO_2 は触媒と同意義に解しても良いこととなる。さらにこの反応では反応生成物がまた触媒としての機能を持つから除マンガン反応が進行する程、除マンガン能力は増加してくる。

このようにみても、実際に行なわれる接触酸化法による除マンガンは均一系反応にみられるような単純な反応ではなく、 Mn^{++} の拡散、 Mn^{++} と MnO_2 との反応、再生酸化剤の拡散、および $MnOMnO_2$ との再生反応などの複雑な複合反応であるから、接触反応速度を厳密に解析することは不可能に近い。そこで、全反応過程を一まとめにして均一系反応として近似する方法あるいは反応の律速段階に焦点をしばってその段階によって反応速度が支配されるものとして、取りあつかう方法^{17), 18)}などによって、除マンガンの接触酸化反応の速度を表式化し装置の設計ならびに運営管理に資することが必要である。この問題についてはつぎに述べる。

2-3 連続式接触ろ過法の理論解析

接触ろ過法における MnO_2 ろ床での Mn^{++} 除去および再生酸化反応速度式と Mn^{++} に関する物質収支の式を基礎として連続通水時における未ろ水 Mn 濃度とろ過水 Mn 濃度との関係を明らかにする理論式を誘導した。以下その大要を述べる。

2-3-1 Mn^{++} に関する物質収支の式

図-2-4のごとく砂層表面を原点とし、砂層の深さ方向に Z 軸をとり、任意の深さ Z において厚さ dZ なる薄層を考える。この薄層の容積を $dV (=AdZ, A: \text{ろ過面積 (一定)})$ とし、 dV に微小時間 dt 間に流入する Mn の量は $MQdt$ ($M: Mn$ のモル濃度、 $Q: \text{流入量}$)である。また dV から流出する Mn 量は $[MQ + (\partial MQ / \partial V) dV] dt$ となり、結局 $-(\partial MQ / \partial V) dV dt$ だけが薄層に貯えられる。

一方、 dt 時間に薄層 dV で増加した Mn 量は $[(\partial (S + \phi M) / \partial t) dV]$ ($S: Z$ の位置で時刻 t までに反応し Mn 砂に付着した Mn^{++} のモル濃度、 $\phi: Mn$ 砂の空けき率)で

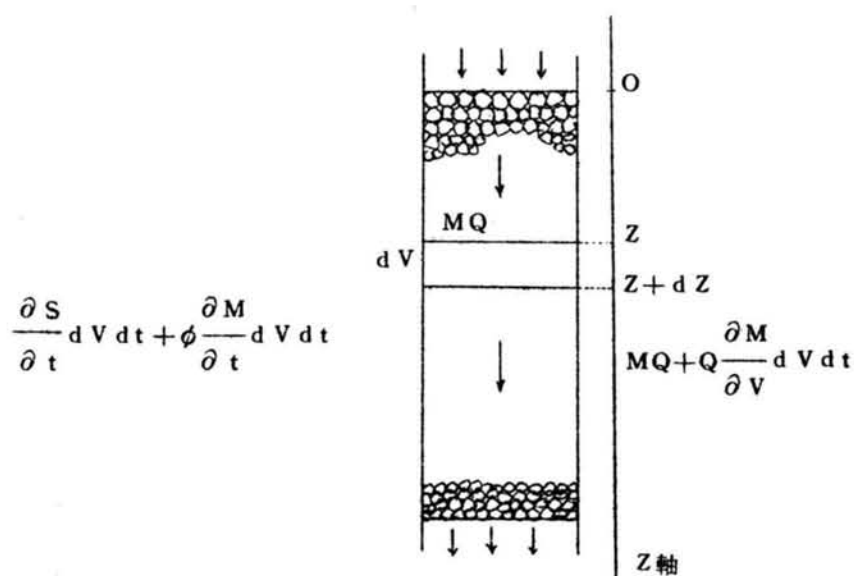


図-2-(4) Mn 砂ろ層の物質収支

であり、これが前の蓄積量と等しい。すなわち Mn^{++} に関して式-(2.34)または(2.35)の物質収支が成立つ。

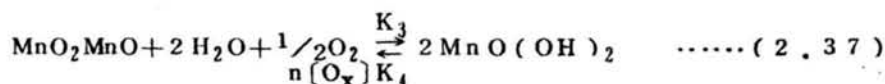
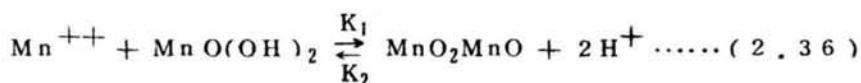
$$-\frac{\partial MQ}{\partial V} dV dt = \frac{\partial (S + \phi M)}{\partial t} dV dt \quad \dots\dots\dots (2.34)$$

$$-L \frac{\partial M}{\partial Z} = \frac{\partial S}{\partial t} = \phi \frac{\partial M}{\partial t} \quad \dots\dots\dots (2.35)$$

式-(2.35)は溶存物質に関する物質収支の式¹⁹⁾である。ここでLはろ過速度である。

2-3-2 除マンガンおよび再生酸化的反応速度式

2-2-1で述べた接触酸化の化学反応式、式-(2.28)、(2.30)を中心にして考えてみる。式-(2.28)、(2.30)はそれぞれ(2.36)、(2.37)に書き換えられる。



式-(2.36)よりMn砂への Mn^{++} の吸着(蓄積)速度 $\partial S/\partial t$ は式-(3.38)であらわされる。

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K_1 M(S_0 - S') - K_2 S' (H^+)^2 \quad \dots\dots\dots (2.38)$$

ここで S_0 : Mn砂単位体積中の $MnO(OH)_2$ の最初に除去し得る Mn^{++} の量(除マンガン能力)(mol/l.Mn砂)

S' : Z位置(dV内)で時刻tにおける単位体積中の MnO_2 ・ MnO の量(mol/l.Mn砂)

K_1, K_2 : 式-(2.36)における反応速度定数でそれぞれ $mol^{-1}min^{-1}$ と $mol^{-2}min^{-1}$ の次元を持つ。

また, S' について式-(2.39)が得られる。

$$\frac{\partial S'}{\partial t} = K_1 M(S_0 - S') - K_2 S' (H^+)^2 - K_3 S' (O_x)^n + K_4 (S_0 - S') \quad \dots\dots\dots (2.39)$$

ここで (H^+) および (O_x) はそれぞれZ位置の時刻tにおける水素イオンモル濃度および酸化剤(塩素, $KMnO_4$, 溶存酸素など)のモル濃度であり, K_3, K_4 はそれぞれ反応速度定数である。またMn砂の表面のみの $MnO(OH)_2$ が反応に関与するものと考えて $K_4(S-S')^2$ ではなく $K_4(S-S')$ とした。

いま, 定常状態とすれば $\partial S'/\partial t = 0$ であるから式-(2.39)より式-(2.40)を得る。

$$S' = \frac{(K_1 M + K_4) S_0}{K_1 M + K_2 (H^+)^2 + K_3 (O_x) + K_4} \quad \dots\dots\dots (2.40)$$

ここで $MnO(OH)_2$ は自己分解は起こり難く $K_4 \approx 0$ と考えられるから式-(2.40)は式-(2.41)とおける。

$$S' = \frac{K_1 K_3 M (O_x) S_0}{K_1 M + K_2 (H^+)^2 + K_3 (O_x)} \quad \dots\dots\dots (2.41)$$

式-(2.41)を式-(2.38)に代入すれば定常状態における除マンガン速度式(式-2.42)を得る。

$$\frac{dS}{dt} = \frac{K_1 K_3 M (O_x)^n S_0}{K_1 M + K_2 (H^+)^2 + K_3 (O_x)^n} \quad \dots\dots\dots (2.42)$$

ここでろ液中での pH 変化は少ないのでこれを無視すれば $K_2 (H^+)^2 \div K_2' = \text{一定}$ となる。一方 $(O_x)^n$ は塩素の場合モル濃度 (Cl_2) であらわされ、その濃度は後述する 3-4 の実験結果より、定常状態では式-(2.57)にしたがい Mn 以外に塩素消費物質がない場合には O~Z 間のろ層で除去された Mn 量から定量的に計算できる。すなわち、式-(2.43)のようになる。

$$(Cl_2) = (Cl_2)_0 - (M_0 - M) \quad \dots\dots\dots (2.43)$$

$(Cl_2)_0$: 未ろ水塩素濃度 (mol), M_0 : 未ろ水 Mn 濃度 (mol)

したがって式-(2.42)は塩素を酸化剤とした場合、式-(2.44)のように書きかえられ、 ds/dt は M のみの関数となる。

$$\frac{dS}{dt} = \frac{(K_1 K_3 [(Cl_2)_0 - M_0] M + K_1 K_3 M^2) S_0}{(K_1 + K_3) M + K_2' + K_3 [(Cl_2)_0 - M_0]} = \frac{M(A + BM) S_0}{M + C} \quad \dots\dots\dots (2.44)$$

ここで

$$A = \frac{K_1 K_3 [(Cl_2)_0 - M_0]}{K_1 + K_3}, \quad B = \frac{K_1 K_3}{K_1 + K_3},$$

$$C = \frac{K_2' + K_3 [(Cl_2)_0 - M_0]}{K_1 + K_3}$$

であつて A, B, C はいずれも定数である。

また、ろ過中の酸化剤の変化が無視できるものとすれば $K_3 (O_x)^n \div K_3' = \text{一定}$ となり、式-(2.42)は式-(2.45)のようになる。

$$\frac{dS}{dt} = \frac{K_1 K_3' M S_0}{K_1 M + K_2' + K_3'} = \frac{a M S_0}{M + b} \quad \dots\dots\dots (2.45)$$

ただし $a = K'_3$, $b = \frac{K'_2 + K'_3}{K_1}$

2-3-3 ろ床における Mn^{++} 濃度の変化とろ速および Mn 砂層厚との関係

定常状態では, $\partial M / \partial t = 0$ であるから式-(2.35)は式-(2.46)となる。

$$-L \frac{dM}{dZ} = \frac{dS}{dt} \quad \dots\dots\dots (2.46)$$

式-(2.46)に式-(2.44)を代入して式-(2.47)を得る。

$$-L \frac{dM}{dZ} = \frac{M(A+BM)S_0}{M+C} \quad \dots\dots\dots (2.47)$$

境界条件 $Z=0$, $M=M_0$ を与えて式-(2.47)を解けば式-(2.48) , (2.49) および (2.50) を得る。

$$\frac{ZS_0}{L} = \frac{A-CB}{AB} \log_e \frac{A+BM_0}{A+BM} + \frac{C}{A} \log_e \frac{M_0}{M} \quad \dots\dots\dots (2.48)$$

A , B , C をもとの係数におきかえれば式-(2.48)は式-22.49)または式-(2.50)となる。

$$\begin{aligned} \frac{ZS_0}{L} = & \frac{K_1 \{ (Cl_2)_0 - M_0 \} - K_2 (H^+)^2}{K_1 K_3 \{ (Cl_2)_0 - M_0 \}} \log_e \frac{(Cl_2)_0}{(Cl_2)_0 - (M_0 - M)} \\ & + \frac{K_2 (H^+)^2 + K_3 \{ (Cl_2)_0 - M_0 \}}{K_1 K_3 \{ (Cl_2)_0 - M_0 \}} \log_e \frac{M_0}{M} \quad \dots\dots\dots (2.49) \end{aligned}$$

または

$$\begin{aligned} \frac{ZS_0}{L} = & \frac{1}{K_1} \log_e \frac{M_0}{M} + \frac{1}{K_3} \log_e \frac{(Cl_2)_0}{(Cl_2)} + \frac{K_2 (H^+)^2}{K_1 K_3} \left[\log_e \frac{M_0}{M} - \log_e \frac{(Cl_2)_0}{(Cl_2)} \right] \\ & \dots\dots\dots (2.50) \end{aligned}$$

ここで $(Cl_2) = (Cl_2)_0 - (M_0 - M)$: ろ過水残留塩素濃度 (mol)

一方, dS/dt として式-(2.45)を用いて式-(2.46)を解けば, 境界条件 ($Z=0, M=M_0$) により式-(2.52)または(2.53)を得る。

$$-L \frac{dM}{dZ} = \frac{aMS_0}{M+b} \quad \dots\dots\dots (2.51)$$

$$\frac{ZS_0}{L} = -\frac{1}{a} (M_0 - M) + \frac{b}{a} \log_e \frac{M_0}{M} \quad \dots\dots\dots (2.52)$$

a, b をもとの係数におきかえて

$$\frac{ZS_0}{L} = \frac{1}{K_3(\bar{Cl}_2)} (M_0 - M) + \frac{K_2(H^+)^2 + K_3(\bar{Cl}_2)}{K_1 K_3(\bar{Cl}_2)} \log_e \frac{M_0}{M} \quad \dots\dots\dots (2.53)$$

ここで $(\bar{Cl}_2) : 1/2[(Cl_2)_0 + (Cl_2)]$

2-3-4 式-(2.49), (2.53)の意義

式-(2.49)あるいは(2.53)は再生酸化反応をも同時に行なつた連続式接触ろ過法における未ろ水Mn濃度, ろ過水Mn濃度, ろ過速度, Mn砂砂層厚, Mn砂へのMnO(OH)₂付着度, 未ろ水酸化剤濃度, およびろ層中のpHとの相互関係をあらわしたもので, (1)ろ層の流れは押し出し流れ, (2)反応速度は表面反応律速, (3)定常状態において解いた。

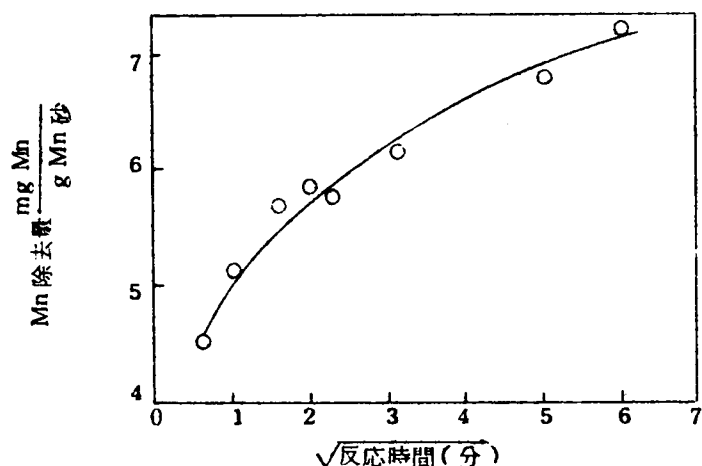
ここで表面反応律速としたのは後述する3-2-2の2)の除マンガン基礎実験結果や3-3-2の中間実験などの結果から明らかなごとく除マンガんに有効に働くのは主としてMn砂表面にあるMnO(OH)₂であること, およびベーカー試験においてMn砂のMn⁺⁺吸着量Y_tと反応時間の平方根との関係を求めれば図-2-(5)のようになり直線とはならず, 式-(2.54)のほう物線型拡散式²⁰⁾が適用できない, すなわち, 拡散が律速段階でないことを示しているからである。

$$\frac{Y_t}{Y_\infty} = K\sqrt{t} \quad \dots\dots\dots (2.54)$$

Y_{∞} : 平衡に達したときの除マンガン量 $\text{mg Mn} / \text{gr Mn 砂}$

K: 比例定数

図 - 2 - (5) 回分法における Mn 砂の Mn 除去量と時間の関係



また、地下水では水質変動は比較的少ない。また厳密には除去された Mn がろ床に蓄積するため S_0 は増大するが、反応に参与する $\text{MnO}(\text{OH})_2$ は Mn 砂の表面のみと考えられるので短期的には S_0 は一定と考えてよい。したがって定常状態として解いても十分に意義をもつものと考えられる。

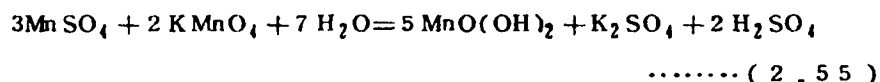
式 - (2.49) において M_0, M が一定のときには、 $Z S_0 / L = \text{一定}$ となり、速と Mn 砂の砂層厚とは反比例の関係にある。したがって空間速度 (L / Z) は示標としての意義をもつことになる。なお理論式における各反応速度定数の決定は 3 - 6 で行なっている。

第3節 改良接触酸化法の基礎実験および中間実験

3-1 マンガン砂の製造法

マンガンゼオライトはイオン交換作用により交換吸着させた Mn^{++} を 2 酸化マンガンやそれ以上の高級酸化物まで酸化させて製造しており、原理的にみても 2 酸化マンガンの付着力が強く合理的なマンガン酸化物の被覆方法といえるが、急速用ろ過砂に同様の処理をほどこしても十分に 2 酸化マンガンのコーティングができることを明らかにした。

砂に2酸化マンガンを付着させるにはつぎの反応を砂の表面で行なわしめればよい。



すなわち、式-(2 . 5 5)にもとづけば、乾いたろ過砂に MnCl_2 あるいは MnSO_4 の溶液を加え、全体が十分湿める程度にしてよくかく拌する。つぎに KMnO_4 溶液を反応当量よりやや過剰に加え十分かく拌して Mn^{++} を全部 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ まで酸化するとともに過剰の KMnO_4 が少し残る程度にしておき、最後に簡単に水洗して遊離した $\text{MnO}(\text{OH})_2$ を取り除く。あるいは式-(2 . 5 6)のように KMnO_4 の代わりに NaOH を加え Mn^{++} を $\text{Mn}(\text{OH})_2$ の型にした後、空気酸化によつて $\text{MnO}(\text{OH})_2$ まで酸化することも可能である。しかしながら、 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ の付着量は KMnO_4 で処理する方が多いので大量の Mn 砂の製造には前者の方法を採用した。

こうしたただ1回の処理では付着する $\text{MnO}(\text{OH})_2$ の量は僅かであり、十分な除マンガン能力を期待し得ないので、実験用にはこの処理を数回繰返し、 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 付着量の多いマンガン砂を使用した。また経済的な多量のマンガン砂を製造するためにはこの処理を1回で留めておき、実際のろ過池に入れ除マンガン操作を行ないつつ次第にろ床に $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 被覆度の高い砂に変えていくのが得策である。

淀浄水場で使用したマンガン砂の製造実例を示せばつぎのようである。

急速用ろ過砂(有効径 0.5 3mm, 均等係数 1.38) 1m^3 につき3%の $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 150ℓを加え、セメントモルタルをこねる要領でかく拌し、つづいて3%の KMnO_4 75ℓを加え同様によくかく拌し、反応終了後洗砂機で簡単に水洗した。コンクリートミキサーなどを用いればかく拌は非常に容易となる。

以上はマンガン砂製造の1例であるが、マンガンゼオライト製造のような熱処理の必要はない。むしろ熱処理はマイナスになると考える。また、最初の $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 付着量は少なくとも、ろ床で実際の除マンガン操作を行なうことによつて $\text{MnO}(\text{OH})_2$ の付着量が増し除マンガン能力の高いマンガン砂に成長する。

3-2 除マンガン基礎実験

3-2-1 基礎実験の概要

基礎実験は(1)は式-(2.28), (2.29)の反応にもとづく除マンガン実験, (2)は式-(2.30)あるいは1部式-(2.31)にもとづく再生酸化反応の実験, (3)は(1)(2)の反応を同時に行なわせた連続除マンガン実験とに分けられる。実験は直径2.0 cmのガラス製カラムにマンガン砂を充填し, Mn^{++} として $MnSO_4$ を, 再生酸化剤として塩素水と $KMnO_4$ 水を通水して行なつた。マンガンろ材は急速ろ過用の川砂, 山砂に種々の条件で $MnO(OH)_2$ をコーティングしたマンガン砂と2酸化マンガン粒であり, マンガンの定量は過硫酸アンモニウム第2法^{21), 22)}によつた。

3-2-2 除マンガン反応基礎実験

1) Mn^{++} 0.1 ppm 漏出までのマンガン砂除マンガン能力

実験はまず種々の条件で製造したマンガン砂がどの程度の除マンガン能力を有しているかその概略を知ることである。未ろ水のpHは7.0, Mn^{++} 濃度は0.7~6.0 ppmであり, ろ過水 Mn^{++} が0.1 ppmを越えない範囲でどれだけ Mn^{++} を除去し得るかをしらべた。(ここで Mn^{++} 0.1 ppm漏出する点を貫流点(Break through point)とする)。なお Mn 砂砂層は80 cm, ろ過速度は100~385 m/日である。実験結果を表-2-(1)に示す。

実験の Mn^{++} 濃度やろ速が一定でないので, そのままでは各種マンガン砂の除マンガン能力の比較にはならないがおおよその値を知ることができる。すなわち, $MnO(OH)_2$ 被覆度の低いNo1の山砂では Mn^{++} 0.1 ppmの貫流点までに Mn 砂1 ρ 当り, 21mgの Mn^{++} 除去能力を有するに過ぎないが, 粒径0.4~0.8 mmの2酸化マンガンでは2,890mgの Mn^{++} 除去能力を有している。種々の条件で製造したマンガン砂はだいたいこの範囲に入っている。3-1に示した製造例の淀浄水場当初の Mn 砂はNo4に相当し70mg/ ρ 。 Mn 砂の除マンガン能力を有しているに過ぎなかつたが1年半の除マンガン操作の間に2,640 mg/ ρ 。 Mn 砂の除マンガン能力を有するようになっており, 実に37.7倍に増加している。したがつて3-1の Mn 砂の製造法において述べたように最初的人工的に付着させる $MnO(OH)_2$ の量は少なくとも良い訳である。

なお, 空けき率一定のとき表面積は粒径に逆比例するから粒径を小さくすればそれだけ除マンガン能力は増加するがろ過閉そくも大きくなるのでろ速を100~400 m/日に保つために粒径0.4~1.4 mmの急速ろ用過砂を選んだ。また, 処理水の Mn^{++} が0.1 ppmになるま

表-2-(1) 種々のマンガン砂の除マンガン能力比較

ろ過水 Mn^{++} が 0.1 ppm になるまでの除マンガン能力 -

直径 2.0 cm のカラムに Mn 砂 250 ml (砂層厚 80 cm) 充填して実験

実験番号 No.	マンガン砂の種類		ろ過速度		未処理水	処理水量	mg除去 Mn^{++}
	砂種, 前処理	粒径 mm	m/日	空間速度	Mn ppm	ℓ	
1	山砂 新砂	0.4~1.1	100	5.2	1.0	5.2	21
2	山砂 50 ppm Cl_2 処理	0.8~1.2	190	9.9	5.0	5.5	22
3	山砂 0.3 $KMnO_4$ 40分処理	0.8~1.2	216	11.2	5.0	17.5	70
4	山砂 新砂	0.4~1.1	100	5.2	0.9	17.5	70
5	川砂 新砂	0.8~1.2	200	10.4	0.8	17.5	70
6	山砂 500 ppm Cl_2 処理	0.8~1.2	170	8.8	5.0	17.8	71
7	川砂 0.5 N $KMnO_4$ 5分処理	0.4~1.4	200	10.4	0.7	25.8	103
8	山砂 1 N $KMnO_4$ 処理	0.8~1.2	225	11.7	5.0	27.0	108
9	川砂 0.3 N $KMnO_4$ 40分処理	0.8~1.2	240	12.5	5.0	32.3	129
10	山砂 新砂	0.8~1.2	340	17.7	5.0	32.3	129
11	川砂 0.3 N $KMnO_4$ 40分処理	0.8~1.2	170	8.8	5.0	34.0	136
12	山砂 新砂	0.8~1.2	164	8.5	5.0	35.0	140
13	川砂 1300 ppm Cl_2 処理	0.4~1.4	200	10.4	0.8	40.3	161
14	川砂 0.1 N $KMnO_4$ 1時間処理	0.4~1.4	210	10.9	5.0	41.0	164
15	川砂 500 ppm Cl_2 処理	0.4~1.4	250	13.0	5.0	44.3	177
16	川砂 500 ppm Cl_2 処理	0.4~1.4	130	6.8	5.0	48.3	193
17	川砂 新砂	0.8~1.2	180	9.4	5.0	144.3	577
18	山砂 新砂	0.8~1.2	175	9.1	5.0	192.8	771
19	山砂 淀浄水場 Mn 砂 1年半後	0.4~1.1	385	20.0	5.8	660.0	2,640
20	2 酸化マンガン粒	0.4~0.8	160	8.6	6.0	722.5	2,890

• 原水 Mn 1.0 ppm に換算 , •• Mn 砂 1 ℓ 当り除去した Mn^{++} の mg 数

でのMn除去量で除マンガン能力を比較したのはそれ以上の Mn^{++} を漏出するようになったMn砂は実用上あまり価値が無いからである。なお、この実験で示される除マンガン反応は厳密に言えば式-(2.28)の反応のみでなく、同時に溶存酸素によつて式-(2.30)の再生酸化反応も起つていると考えられるがここでは無視した。また、表中前処理とはる過前に使用した再生剤の濃度と種類とを示し、新砂とは製造後始めて使用したMn砂のことである。

2) マンガン砂の全除マンガン能力と $MnO(OH)_2$ 付着量などの相互関係

砂に付着した $MnO(OH)_2$ のうちどれだけが除マンガンに有効に働きMn砂がどれだけ Mn^{++} を除去し得るか、あるいはその量と $MnO(OH)_2$ 付着量との関係がどのようなになっているかなどについてしらべた。実験は100ppmの Mn^{++} を通し、Mn砂ろ層が全く除マンガン能力を失うに至るまでに除去されたMn総量を測定し、砂の $MnO(OH)_2$ 付着量や0.1ppmの Mn^{++} 貫流点までの除去Mn量などを比較した。

実験結果を表-2-12に示す。表中④/⑤は付着 $MnO(OH)_2$ 量に対し実際除去し得る Mn^{++} の割合を示し()内は付着 $MnO(OH)_2$ 量に対し実際除マンガンに有効に作用する $MnO(OH)_2$ の割合を示している。この結果より明らかなように付着 $MnO(OH)_2$ に対し除マンガンに有効に作用する $MnO(OH)_2$ 8.2~0.8%となつており、その割合は $MnO(OH)_2$ 付着量が多くなる程低くなつていく。しかしながら表面積当りの除マンガン能力を表わす④/③や⑤/③の値からもわかるように $MnO(OH)_2$ の付着量が増す程除マンガン能力の絶対量は増している。これらのことから、除マンガンに有効に働く $MnO(OH)_2$ は主としてMn砂表面にある $MnO(OH)_2$ であることがうかがえる。⑥/⑤はろ過水に Mn^{++} が漏出するまでの除去Mn量に対する付着 $MnO(OH)_2$ の量を表わしており、④/⑤と同様の結果を示している。⑥/④はろ過水に Mn^{++} が検出されるまで除去Mn量と全除去Mn量との比を表わしており、その値は0.54~0.69であり、有効 $MnO(OH)_2$ の約5~7割が Mn^{++} と作用したとき Mn^{++} の漏出が始まつている。④/③、⑤/③はそれぞれ、単位表面積当りの全除マンガン能力と Mn^{++} 漏出までの除マンガン能力を表わしており、 $MnO(OH)_2$ の付着量が増加する程、その値は大きくなつていく。

なお、高濃度のMnの測定は塩酸ヒドロキシルアミンでMnを溶解後、BT指示薬を用いたEDTAによる直接滴定法によつた。²³⁾

表-2-(2) マンガン砂の $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 付着量と除マンガン能力などの相互関係

実験番号	マンガン砂の種類	粒径 mm	表面積 cm^2	$\text{MnO}(\text{OH})_2$ 付着量 mg/ρ	全除マンガン能力 mg/ρ	① ⑤%	② ⑤%	③ ④%	④	⑤
1	3% $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 3% KMnO_4 を5回 反復添加, 混合, 水洗	0.82 ~ 1.12 ave 0.98	15,200	210×10^3	645	4.4 (8.2)	3.7 (7.1)	69	62×10^{-2}	42×10^{-2}
2	No1のマンガン砂に100% Mn^{++} を吸着させ 2% KMnO_4 で再生	0.82 ~ 1.12 ave 0.98	15,400	241×10^3	695	5.3 (10.1)	2.9 (5.5)	54	84×10^{-2}	45×10^{-2}
3	淀浄水場マンガン砂 使用後1年経過	0.6 ~ 1.06 ave 0.83	21,150	201×10^3	1,710	1.3 (2.5)	0.85 (1.6)	64	126×10^{-1}	85×10^{-2}
4	2酸化マンガン粒	0.81 ~ 1.00 ave 0.95	15,800	455×10^3	1,220	4.3 (0.81)	0.27 (0.51)	63	1.23×10^{-1}	7.7×10^{-2}

- ③: Mn砂1 ρ 当りの表面積 cm^2 (空けき率4.15%)
- ⑤: " $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 付着量mg
- ④: " Mn^{++} 0.1 ppmが漏出するまで除去Mn $^{++}$ mg
- ⑥: " Mn^{++} 除去能力がなくなるときまでの除去Mn $^{++}$ mg
- ・ ()内は理論除去に対する割合

表-2-2-(3) 塩素および過マンガン酸カリによるマンガン砂の再生酸化基礎実験

実験番号	再生剤の種類と再生の条件	再生前の ③ 除去Mn量 mg Mn Mn砂1ℓ	再生剤の消費量 mg再生剤 Mn砂1ℓ	再生Mn量 ⑤ mg Mn Mn砂1ℓ	再生による理論除マンガン能力増加量 mg Mn Mn砂1ℓ	再生率 $\frac{\text{⑤}}{\text{③}} \times 100\%$
1	19,500ppmのKMnO ₄ に 100分間浸漬	—	12.6	6.6	13.2	—
2	19,500ppmのKMnO ₄ に 120分間浸漬	20.6	8.2	4.3	8.6	20.9
3	1,300 ppmの塩素水に 120分浸漬	22.8	36.6	1.9	3.8	8.3
4	1,300 ppmの塩素水に 120分浸漬	21.9	43.7	2.3	4.6	10.5
5	50 ppm塩素水をSV 20 で4時間通水	13.6	9.5	5.0	1.0	3.7
6	6,700 ppmの塩素水に 90分浸漬	7.2	75.0	3.9	7.8	54.2
7	50 ppmの塩素水をSV 20 で4時間通水	11.2	9.0	4.7	9.4	4.2

3-2-3 塩素および過マンガン酸カリを用いた再生酸化反応の基礎実験

塩素および過マンガン酸カリが再生酸化剤として有効に作用するかをしらべた。実験は直径 2.0 cm のカラムに Mn 砂 3 1.4 cm³ を充填し、100 ppm の Mn⁺⁺ と、再生剤として KMnO₄ と Cl₂ 水を交互に通し、その間の再生酸化能力をしらべた。得られた結果を表-2-(3)に示す。

表中②の再生前の除去 Mn 量は Mn⁺⁺ 含有水通水による除去された Mn 量を示しているが、通水以前の未再生のものも含まれているので、これが再生を必要とする MnO₂ MnO の総量を示している訳ではない。その結果、実験 No2, No6 において再生率が 100% を遙かに越えている。表の結果をみると 50 ppm の塩素水を 4 時間通水したものでは再生率が低く No5 37%, No7 42% となつているが 1300 ppm 以上の塩素では高濃度 (19,500 ppm) の KMnO₄ と同程度の再生酸化効果があることがわかる。一方、表-2-(1)をみても、Mn 砂の前処理として塩素を再生酸化剤に利用した No. 2, 6, 13, 15, 16 の除マンガン能力は KMnO₄ で処理した No. 3, 7, 8, 9, 11, 14 の除マンガン能力に比して何ら遜色を示していない。以上の結果から Mn⁺⁺ の直接酸化は別として、接触酸化の再生酸化剤としては塩素が KMnO₄ と同様十分に利用できるものであることが実証できた。

3-2-4 塩素を用いた再生酸化と除マンガンとの同時反応

3-2-3 で塩素が再生酸化剤として十分利用しうる見込みがついたが、再生に用いた塩素や KMnO₄ は除去すべき Mn⁺⁺ に比して遙かに高濃度であつた。ところで加えるべき再生酸化剤の濃度が数 ppm の低濃度であつても十分時間をかけさえすれば再生反応が効果的に進行するか、この点を確認めれば、末ろ水に実用上支障のない比較的低濃度の塩素を注入することにより、Mn 砂ろ層で除マンガンと再生反応とを同時に行なわしめ、永続的な除マンガンが可能となる。表-2-(1)に用いた Mn 砂のうち No. 7, 9, 17, 18 の Mn 砂を用い、反応当量以上の塩素として Mn 5.0 ppm に対し塩素 10~12 ppm を注入し実験を行なつた。実験結果を表-2-(4)に示す。

その結果、塩素を加えた場合の除マンガン能力はいずれも塩素を加えない場合の能力の 3 倍以上に達し、その後もおとろえていない。つまり永続的な除マンガンのできる可能性を示している。なお、この実験では一部塩素による Mn の直接酸化も含まれていると考えられる。その結果、急速ろ過砂においても 0.6 ppm まで Mn⁺⁺ が除去されている。

以上の基礎実験により塩素を再生剤として人工的に製作した Mn 砂により相当高濃度の

表-2-(4) 未ろ水に塩素を注入した場合のマンガン砂の除マンガン能力

Mn 砂砂層厚 80 cm

実験 番号	マンガン砂の種類	mg 除去Mn量		ろ過速度		未処理水		処 理 水		mg 除去Mn量 Mn砂1ℓ
		粒 径 mm	ℓ、Mn砂	m/日	空間速度	Mnppm	Cl ₂ ppm	Mn ppm	Cl ₂ ppm	
1	表-2-(1)のNo.7のMn砂	0.4~1.4	103	155	8.1	5.0	10	0.05>	3.0	330
2	" No.9 "	0.8~1.2	129	180	9.4	5.0	10	0.05>	2.8	562
3	" No.17 "	0.8~1.2	577	200	10.4	5.0	12	0.02>	4.7	1,730
4	" No.18 "	0.8~1.2	771	200	10.4	5.0	12	0.02>	5.1	2,367
5	対照として用いた 普通の急速用ろ過砂	0.8~1.2	0	180	9.4	5.0	10	0.6	4.5	0

• 塩素を加えない場合のろ過水Mn 0.1 ppmになるまでのMn 除去能力

•• 塩素を加えた場合の実験期間中に除去されたMn 量(さらに実験を継続すればこの量は増す)

Mn^{++} まで有効に除去できる見通しを得たので、実験装置を拡大して実際の地下水（淀浄水場原水）を用いて本法による除マンガン法をさらに詳しく検討することにした。

3-3 除マンガン中間実験（そのⅠ）-実験の概要と不連続除マンガン実験

3-3-1 実験装置と実験の概要

実験用ろ過そうは直径15cm、長さ110cmのガラス製円筒AおよびBの2そうよりなり、それぞれ独立して別個の実験に使用できる。実験装置のフローシートならびにろ過そうの概要を図-2-(6)に示す。

原水および塩素水は定水位ますを経て、実験用ろ過そうに入るように設備し、流速の調整を容易にした。ろ過そうはマンガン砂砂層50cm程度、下部砂利層15cmでろ過水の流出口は砂層表面と同じ高さにし、ろ床内部に空気が侵入しないようにした。

実験用塩素発生機にはH.K式電解塩素滅菌機を用い、5～25%の塩化マグネシウムを電解して塩素を発生させた。本装置の性能は1～10A/hrの電流で13g Cl_2 /hrまでの塩素を発生させることができる。

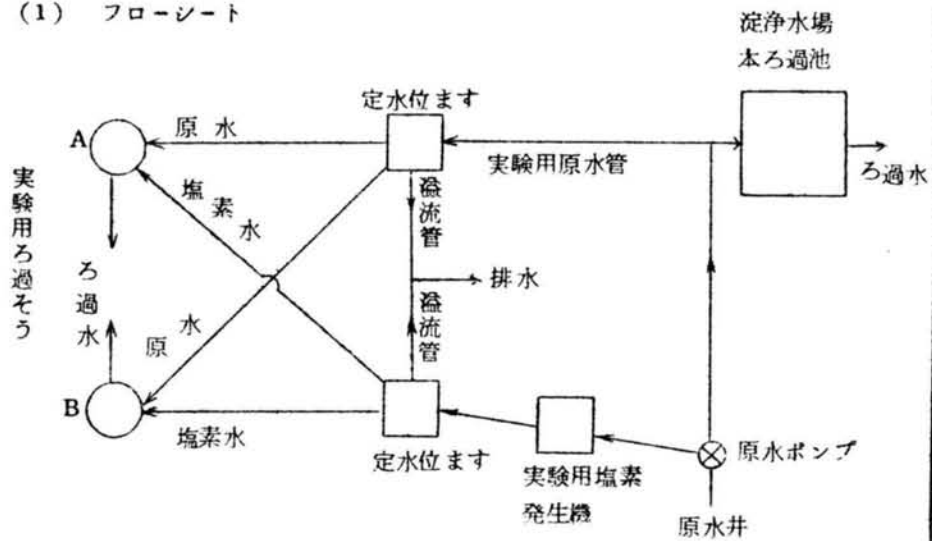
2) 実験の概要

実験は、(1)除マンガンと $KMnO_4$ や Cl_2 を用いた再生酸化との交互非連続反応、(2)塩素を用いた除マンガンと再生との同時連続除マンガン実験、(3)エアレーションや藻類の酸化を利用した除マンガンと再生との同時連続除マンガン実験の、3種である。(1)は3-2の基礎実験と同様Mn砂の除マンガン反応と再生酸化反応との定数関係の把握であり、(2)は淀原水0.45～0.80ppmの Mn^{++} に対し未ろ水の残留塩素1.0ppmを目標にして塩素注入を行ない、Mn砂砂層10～60cm、ろ過速度50～400m/日の範囲で、永続的に処理水のMnを0.00ppmにすることができるかどうかを検討した。(3)は塩素の代りにエアレーションや藻類の炭酸同化作用によりMn砂の再生酸化が可能であるかどうかを検討したものである。

実験のMn含有水には淀浄水場原水、エアレーション水、塩素の入った配水などを用いた。なお、淀浄水場は夜間運転を中止しており、その間原水が得られないので連続実験といつても昼間約12時程度である。実験当時の昭和33年および35年度の淀浄水場水質試験成績は表-2-(5)のとおりである。表に示すように実験原水はpHが6.3～6.6であり、やや酸性を示す以外 $KMnO_4$ 消費量や NH_3-N も低く特に除マンガン反応を妨害する物質は見当らない。

図-2-(6) 除マンガン中間実験装置

(1) フローシート



(2) 実験用ろ過そう

A・Bとも同型

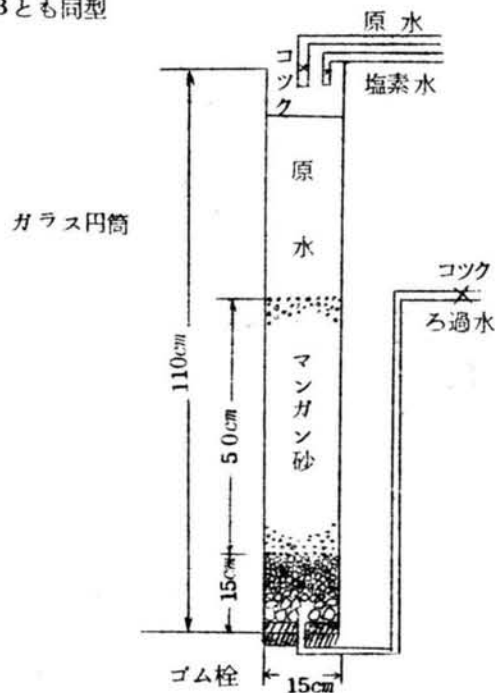


表-2-(5) 淀浄水場原水水質試験成績

年 度 測定項目	昭和 3 3 年度		昭和 3 5 年度	
	範 囲	平均	範 囲	平均
水 温 °C	15.5~18.0	17.2	16.0~17.0	16.5
濁 度 °	0.1~0.5	0.1	0.1~1.0	0.1
色 度 °	0.1~1.0	0.1	0.1~6.0	0.3
pH	6.3~6.6	6.5	6.3~6.5	6.4
硬 度 ppm	19.0~28.9	25.5	32.6~54.2	43.7
アルカリ度 "	57.7~92.0	72.7	61.8~79.6	70.8
過マンガン酸カリ消費量 "	0.3~2.1	1.1	0.8~3.3	1.7
塩素イオン "	13.0~16.4	15.1	13.5~16.9	15.1
硫酸イオン "	——	5	3~6	4
総 硬 度 "	57~76	67	61~71	65
1 時 硬 度 "	——	39	——	——
ケ イ 酸 "	——	26	——	——
アンモニア性窒素 "	0.00~0.03	0.01	0.00~0.02	0.01
亜硝酸性窒素 "	0.000~0.001	0.000	0.000~0.001	0.000
アルブミノイド性窒素 "	——	0.05	——	——
鉄 "	0.04~0.70	0.11	0.07~0.40	0.17
マンガン "	0.50~0.95	0.68	0.65~1.0	0.75
一般細菌数 1mℓ	0~180	8	0~380	31
大腸菌群 100mℓ	0~8	1	0~0	0

3-3-2 除マンガン-再生酸化の交互反応

実験用ろ過そうAに砂利15 cm, Mn砂40 cmになるように入れ, ろ過速度110m/日で淀原水をろ過した。本実験の諸条件はつぎのようである。

ろ過表面積: 177 cm^2 , Mn砂容積: $7,065 \text{ cm}^3$

砂層厚: 40 cm, ろ過速度: $110 \text{ m/日} = 1349 \text{ cm}^3/\text{分}$

空間速度(砂1ℓ当り, 1時間に通過する水量ℓ): 11.5

この実験に使用したMn砂は粒径0.39~1.4 mm, 有効径0.5 mm, 均等係数1.3の川砂5ℓに第1回2.5%MnCl₂ 600mℓとKMnO₄ 600mℓ, 第2回2.5%MnCl₂ 500mℓと1.5%KMnO₄ 500mℓ, 第3回2.5%MnCl₂ 300mℓと1.5%KMnO₄ 400mℓを加え処理したものであり, 0.1 ppmのMn⁺⁺貫流点までの除マンガン能力はpH 6.5で, 273 mg 除去Mn/Mn砂1ℓであつた。なお再生処理はろ過水にMn 0.1 ppmを検出し始めた時行なつた。実験結果を表-2-16に示す。

実験当初のMn砂は35時間のろ過持続時間を有していたが, 35 ppm Cl₂ 1時間の通水では再生酸化率は低く82%, (No.1), 41% (No.7)となつている。また250 ppm Cl₂ 1時間では200% (No.2) 140 ppm Cl₂ 1.5時間では105%の再生酸化率を示している。一方, 再生Mn量より計算した予想ろ過持続時間(Mn砂表面のMnO(OH)₂のみが除マンガンに有効に働くものとしての計算)に対し実際のろ過持続時間との比率は75.8~97.8% 平均84.5%となり, いずれも予測したろ過持続時間をやや下廻つている。これは消費された塩素の1部がMnOMnO₂の酸化に利用されなかつたことによるとも考えられるがMn砂の固体-液体接触酸化作用は複雑であるので詳細は不明である。しかしながら実験結果は再生酸化に用いた塩素消費量から次回の除マンガン能力, ろ過持続時間などのおおよその値を予測することができることを示している。

表 2-2-(6) 除マンガン中間実験，除マンガン-再生交互反応

ろ過速度：110 m/日， 空間速度 (SV)：11.5

Mn 砂：粒径 0.39~1.4mm，砂層厚 40 cm

実験番号	除マンガン反応			再生酸化反応				予想される ろ過持続時間 h r		
	ろ過水 Mn ppm	ろ過 持続時間 h r	除去 Mn 量 $\frac{\text{mg Mn}}{\text{Mn砂 1 l}}$	ろ過持続時間 の計算値 に対する比率 %	再生剤の種類と その条件	再生剤消費量① $\frac{\text{mg Cl}_2}{\text{Mn砂 1 l}}$	再生 Mn 量 $\frac{\text{mg Mn}}{\text{Mn砂 1 l}}$		再生酸化率 % ②	増加した 理論 除 Mn 能力 mg Mn ③
1	0.68 ~0.1	35.0	273		35 ppm の Cl ₂ を SV 11.5 で 1 hr 通水	290 (70.7)	224	82.0	$\frac{\text{Mn砂 1 l}}{448}$	28.6
2	0.68 ~0.1	22.0	171	76.9	250 ppm の Cl ₂ を SV 5.8 で 1 hr 通水	441 (28.8)	341	200	682	42.2
3	0.68 ~0.1	32.0	249	75.8	30,000 ppm の KMnO ₄ 4 l を循環 1 hr 通水					
4	0.67 ~0.1	64.0	489		35.5 ppm の Cl ₂ を SV 11.5 で 3 hr 通水	(499) (39.3)	386	79.0	772	50.9
5	0.68 ~0.1	42.0	321	82.5	140 ppm の Cl ₂ を SV 11.5 で 1.5 hr 通水	433 (18.5)	335	105	770	43.9
6	0.68 ~0.1	43.0	336	97.9	30,000 ppm の サリン粉 (有 効塩素 22~23%) 4 l を循環 1 hr 通水					
7	0.67 ~0.1	68.0	520		37 ppm の Cl ₂ を SV SV 11.5 で 1 hr 通水	274 (62.1)	212	41.0	424	27.8
8	0.67 ~0.1	24.5	187	88.1 (85.6)⑤	38 ppm の Cl ₂ を SV 11.5 で 3 hr 通水	542 (41.3)	419	225	838	55.0

① () 内は使用量に対する消費量の比 ② 100 % を越えるものは前回未再生のものを含む。③ 塩素の場合は再生 Mn 量の 2 倍， KMnO_4 では 8/3 倍。④ Mn 砂表面の $\text{MnO}(\text{OH})_2$ のみが除マンガンに有効に作用するものとして再生 Mn 量より計算。⑤ () は No 9 の実験よりの値。

3-4 中間実験(そのⅡ)-塩素を用いた連続除マンガン実験

3-4-1 実験の目的,方法

3-2の基礎実験において,原水に塩素を注入することにより連続的な除マンガンができる見通しを得たが,前述の実験ではMn 5.0 ppm,塩素10~12 ppmという比較的高濃度であつた。今回の中間実験では原水のMnは0.6~0.7 ppmの低濃度であり,その場合どの程度の塩素濃度やろ過速度をもつてすれば永続的な除マンガンが可能であるかを,塩素濃度やろ過速度あるいはMn砂の砂層厚や $\text{MnO}(\text{OH})_2$ の付着度などをパラメーターにして実験を重ねることが必要である。後述するように理論的にはMn 1 ppmを酸化するのに必要な Cl_2 量は1.292 ppmであるから0.7 ppmのMnを酸化するのに0.91 ppmの塩素が必要になる。そこで実験の塩素濃度として,①必要塩素濃度以上あること,②未反応の過剰塩素量をできるだけ少なくすること,③後塩素処理に必要な塩素はあらかじめ注入しておくこと,などを目標にして,ろ過水の残留塩素が一応1.0 ppmになる条件で実験を行なつた。

実験はまず,(1)砂層厚50 cm,ろ過速度100 m/日という改良以前の淀浄水場のろ過操作の条件を参考にして,ろ過砂をMn砂にとりかえることおよび原水に残留塩素を1.0 ppmになるよう塩素注入を行なうことによつて果してろ過水のMnを0.0 ppm程度にまで除去できるかどうか確かめること,(2)1.0 ppmのろ過残留塩素でほぼ100%の除マンガン成績を得るための,ろ過速度あるいはMn砂砂層厚の限界はいくらとなるかを知ること,などである。除マンガンと再生酸化との平衡点を見出す方法として,①除マンガン能力をもつたMn砂に塩素を加え,長時間通水し,ろ過水の Mn^{++} が一定になるまで実験を行なう。②除マンガン能力を失つたMn砂に塩素を加えてろ過水の Mn^{++} が一定になる点を見出す。との2通りの方法があるが,平衡点でほぼ完全に除マンガンができるかを確かめるには後者の方法が能率的である。したがつて以下の実験は②の方法によつて行なつた。

3-4-2 原水残留塩素1.0 ppm, Mn砂50 cm,ろ速100 m/日の場合

(1) 平衡点に達した場合の除マンガン成績

実験結果を表-2-(7)に示す。その結果No. 1, No. 2では13~14時間以後にはろ過水Mnは0.00 ppmとなり平衡を保っている。No. 3は改良前の淀浄水場配水池の水に塩素を加えたものであり,10時間以後にはろ過水Mn 0.00 ppmとなつている。No. 4は対照として普通のろ過水に塩素を加えたものであり,この場合でも1部Mnが除去され,ろ過水Mn 0.55~0.60 ppmに対し,ろ過水Mn 0.30~0.40 ppmで平衡に保たれている。

以上の実験結果から原水残留塩素1.0 ppm, Mn砂50 cm,ろ速100 m/日(空間速度

表-2-(7) 塩素を用いたMn砂による連続マンガン実験-1

Mn砂：砂層5.0cm，粒径 0.39~1.4mm

(除マンガン機能を失ったMn砂の機能回復)

ろ速：100m/日，空間速度 8.3

原水：pH 6.5，水温 16.5°C

No.	砂種	経過時間 ppm hr	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10	11	12	13	14	15	20	24	48	72
1	マンガン砂	原水Mn	0.50	0.50	0.50	0.50	0.40	0.45	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.58	0.55	0.54	0.55
		" Cl ₂	1.30	1.00	1.30	1.00	0.90	1.00	1.30	0.90	0.90	0.80	1.00	1.50	1.20	1.20	1.10	1.00	1.10	1.00	1.00	1.20	1.00
		ろ過水Mn	0.35	0.30	0.30	0.30	0.32	0.30	0.20	0.15	0.15	0.15	0.15	0.10	0.08	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		" Cl ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.3	0.32	0.40	0.30	0.30	0.50	0.40
2	マンガン砂	原水Mn	0.58	0.60	0.60	0.55	0.58	0.52	0.52	0.52	0.53	0.55	0.53	0.55	0.60	0.60	0.58	0.55	0.55	0.60	0.55	0.60	0.60
		" Cl ₂	0.70	1.50	0.90	1.00	1.30	1.50	1.20	1.50	1.00	1.00	1.10	1.00	1.20	1.10	1.00	1.00	1.00	1.00	0.90	1.00	1.00
		ろ過水Mn	0.50	0.40	0.30	0.25	0.15	0.10	0.10	0.08	0.08	0.08	0.07	0.05	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
		" Cl ₂	0.00	0.00	0.10	0.10	0.20	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.30	0.25	0.30	0.30	0.30	0.28	0.30	0.25	0.25	0.30	0.25
3	マンガン砂	原水Mn	0.35	0.35	0.35	0.35	0.36	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	-	-	-	0.35	-	-	0.36	0.35
		" Cl ₂	0.90	1.00	1.20	1.00	0.90	1.20	1.00	1.20	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	-	-	-	1.10	-	-	1.00	1.00
		ろ過水Mn	0.20	0.15	0.10	0.08	0.08	0.07	0.07	0.05	0.05	0.02	0.02	0.00	0.00	-	-	-	0.00	-	-	0.00	0.00
		" Cl ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06	0.06	0.10	0.10	-	-	-	0.40	-	-	0.60	0.70
4	ろ過砂(川砂)	原水Mn	0.58	-	-	-	0.54	-	-	0.57	-	-	-	0.55	-	-	-	-	0.60	-	0.55	0.55	0.60
		" Cl ₂	1.00	-	-	-	0.80	-	-	1.10	-	-	-	0.90	-	-	-	-	0.95	-	1.00	1.00	1.00
		ろ過水Mn	0.50	-	-	-	0.44	-	-	0.45	-	-	-	0.43	-	-	-	-	0.47	-	0.45	0.45	0.50
		" Cl ₂	0.30	-	-	-	0.30	-	-	0.40	-	-	-	0.30	-	-	-	-	0.30	-	0.40	0.40	0.35

表-2-(8) 塩素を用いたMn砂による連続除マンガン実験-2

pH 6.5 マンガン砂砂層 50cm

経過日数	ろ過速度	原水 Mn ppm	原水 Cl ₂ ppm	ろ過水 Mn ppm	ろ過水 Cl ₂ ppm	損失水頭 cm	Mn砂の状態, 備考
0	100	0.67	1.00	0.02	0.60	13.9	Mn砂除マンガン能力 107mgMn/Mn砂1ℓ KMnO ₄ で再生, 赤褐色
0.5	100	0.62	1.00	0.00	0.60	-	
1.0	100	0.55	1.00	0.00	0.60	-	
1.5	100	0.55	1.00	0.00	0.60	-	
2.0	105	0.60	1.00	0.00	0.40	-	
2.5	100	0.60	1.00	0.01	0.30	31.0	上層0~30cm黒色それ以下は赤褐色
3.0	100	0.60	1.00	0.00	0.50	33.0	
3.5	100	0.60	1.00	0.00	0.50	33.5	
4.0	105	0.60	1.00	0.00	0.40	35.5	
4.5	105	0.60	1.00	0.00	0.60	47.0	
5.0	100	0.60	1.00	0.00	0.50	50.0	MnO(OH) ₂ コロイドのためろ過閉塞, 表面削取, 第1回逆洗
5.0	100	0.60	1.00	0.00	0.60	18.5	除マンガン再開
5.5	102	0.60	1.00	0.00	0.40	19.0	逆洗の結果, 黒色, 赤褐色の砂が均質に混合
6.0	100	0.60	1.00	0.00	0.60	20.0	逆洗のため砂層55cmに増加
6.5	100	0.60	1.50	0.00	0.70	21.5	
7.0	100	0.60	1.00	0.00	0.60	22.0	
8.0	100	0.65	1.00	0.00	0.60	22.5	下層に赤褐色(未反応)のMn砂が残っている。
9.0	110	0.64	1.00	0.00	0.50	28.0	
10.0	100	0.60	1.00	0.00	0.50	48.5	第2回逆洗
14.0	100	0.60	1.00	0.00	0.50	-	現在までに付着したMn量 =212mgMn/Mn砂1ℓ
15.0	100	0.60	1.00	0.00	0.60	37.0	
18.0	100	0.60	1.00	0.00	0.60	50.0	第3回逆洗
25.0	100	0.62	1.00	0.00	0.60	-	実験停止

実験停止時のMn砂の除マンガン能力 ① 0.1ppmMn検出まで455mgMn/Mn砂1ℓ
(ろ過持続時間 68時間)

② 全除マンガン能力903mgMn/Mn砂1ℓ
(ろ過持続時間135時間)

8.3) の操作条件でMn 0.35~0.60 ppm を連続的に0.00 ppmまで除去できることが実証できた。

(2) マンガン砂ろ層の状態

さらに長期間除マンガン実験を行ないその間におけるMn 砂ろ層の状態を観察した。実験結果を表-2-(8)に示す。

その結果25日間の除マンガン操作においてろ過水のMnは常に0.00 ppmであつた。また実験停止時のMn 砂の除マンガン能力を測定した結果、0.1 ppm のMnを検出するまで除マンガンは455mg 除去Mn / Mn 砂 1 ℓ であり、実験当初の除マンガン能力107 mgの約4.25倍に増加している。したがつてこのことから永続的な除マンガンが可能であることがわかる。なお、表に示すとおり除マンガンろ過中に次第に損失水頭が増加してきたがこれは未ろ水の濁質のみならず層に蓄積される $\text{MnO}(\text{OH})_2$ にもよるものと考えられる。その対策として1週間に1度は逆洗することが必要である。逆洗によつて損失水頭は完全に回復するので長期間の除マンガン操作において特にろ過閉そくは心配するにあたらぬ。また逆洗によつて砂の間につまつた微細な $\text{MnO}(\text{OH})_2$ が流出するがMn 砂に付着した $\text{MnO}(\text{OH})_2$ の剝離は問題とはならないことを確認した。

3-4-3 原水残留塩素1.0 ppm, ろ速100 m/日 でMn 砂ろ層の深さを変えた場合

実験の砂層厚は10, 20, 30, 40 cm である。実験結果を表-2-(9)に示す。その結果、砂層10 cm では平均0.14 ppm のMnが除去されずに残っている。また砂層20 cm では平均0.07 ppm, 30 cm では0.04 ppmのMnが残り、砂層40 cmになつてはじめてろ過水のMnが0.00 ppmとなつている。ここで平均値は比較的水質の安定した10 時間以後の平均水質である。

結局砂層が深くなる程除マンガン成績は向上しており、ろ過が均等に行なわれる場合には砂層10 cm でも0.00 ppmまでの除マンガンは可能であるが、安定した水質として常に0.00 ppm までの除マンガンを期待するならば砂層40 cm にする必要がある。また、この実験で残留塩素濃度が微妙に影響し塩素濃度が高くなると除マンガン成績はよくなつた。したがつて連続除マンガン反応において塩素による再生酸化反応が反応律速段階になつているものと推察される。それゆゑ完全な除マンガンを期待する場合にはMn 砂の層を増すことのみならず、塩素濃度をあげることも有効である。その実例は後述する3-4-4においても認められ、残留塩素1.3 ppm, ろ速200 m/日, Mn 砂層30 cm でろ過水Mnは0.1 ppm, また残留塩素1.5 ppm のときろ過水はMnは0.00 ppmとなつている。

表-2-(9) 塩素を用いたMn砂による連続除マンガン実験-3

— 砂層厚と除マンガン能力との関係 —

ろ速 100m/日
原水 pH 6.5, 水温 16.5°C

実験 番号	砂層 厚度	空間 速度	経過時間		0	2	4	6	8	10	13	16	19	21	24	28	32	36	40	44	48	53	58	63	68	73	10hr以 後の平均
			ppm	hr	原水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn	ろ過水Mn
1	10cm	41.6	原水Mn	0.54	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.60	0.60	0.60	0.55	0.55
			" Cl2	120	100	0.80	2.00	1.70	1.50	1.20	1.00	0.80	0.90	1.10	0.90	1.00	1.00	1.00	0.80	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.05
			ろ過水Mn	0.50	0.15	0.05	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.15	0.15	0.05	0.25	0.25	0.25	0.20	0.20	0.15	0.15	0.10	0.10	0.10	0.05	0.14
			" Cl2	0.15	0.80	0.10	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.55	0.35	0.40	0.80	0.45	0.60	0.50	0.80	0.70	0.50	0.50	0.60	0.60	0.30	1.20	0.63
2	20cm	20.8	損失水頭cm	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-	10	-	-	-	11	-	-	19	-	45	-
			原水Mn	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.40	0.40	0.55	0.55	0.45	0.55	0.45	0.40	0.50	0.55	0.53
			" Cl2	150	100	1.50	1.50	1.50	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.50	0.60	1.80	1.00	1.00	1.50	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.50	1.00	1.11
			ろ過水Mn	0.20	0.15	0.15	0.20	0.15	0.15	0.15	0.05	0.05	0.10	0.05	0.05	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.05	0.05	0.05	0.15	1.15	0.02	0.07
3	30cm	13.9	" Cl2	0.50	0.30	0.80	0.80	0.25	0.35	0.35	0.45	0.30	0.35	1.00	0.30	1.00	1.00	0.40	0.80	0.50	0.35	0.60	0.45	0.20	1.00	0.45	0.52
			損失水頭cm	8	-	-	-	-	-	9	-	-	-	10	-	-	-	11.5	-	-	-	-	18.0	19.0	-	22.5	-
			原水Mn	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.45	0.45	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.45	0.45	0.45	0.50	0.55	0.45	0.45	0.55	0.50	0.50	0.50
			" Cl2	0.90	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.60	1.00	1.00	0.70	1.00	1.00	1.20	1.00	1.30	1.00	1.50	0.70	1.20	1.00	0.80	1.06
4	40cm	10.4	ろ過水Mn	0.35	0.25	0.20	0.10	0.10	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.15	0.10	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.05	0.04
			" Cl2	0.25	0.35	0.45	0.35	0.35	0.70	0.45	0.30	0.40	0.40	0.45	0.30	0.35	0.35	0.45	0.40	0.70	0.40	0.60	0.40	0.50	0.40	0.40	0.45
			損失水頭cm						130	140	140				160							180				300	
			原水Mn	0.58	0.55	0.55	0.55	0.60	0.58	0.60	0.60	0.60	0.60	0.68	0.68	0.62	0.55	0.68	0.60	0.60	0.60	0.65	0.60	0.58	0.62	0.60	0.60
4	40cm	10.4	" Cl2	120	1.00	1.20	1.00	1.00	1.20	1.50	1.30	1.30	1.30	1.00	1.30	1.00	1.20	1.30	1.40	1.20	1.30	1.40	1.30	1.20	1.00	1.30	1.21
			ろ過水Mn	0.30	0.25	0.20	0.10	0.05	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
			" Cl2	0.50	0.50	0.51	0.40	0.40	0.35	0.50	0.35	0.35	0.25	0.35	0.40	0.35	0.40	0.35	0.40	0.55	0.40	0.55	0.50	0.35	0.40	0.35	0.42
			損失水頭cm																		14.0						

表-2-(10) 塩素を用いたMn 砂による連続除マンガン実験-4

ろ過時間：75～90 時間

-ろ過速度と除マンガン能力との関係-

原水pH：6.3～6.5，水温：16.0～17.0℃

実験結果	Mn 砂 の 状 態	砂層厚 cm	ろ 過 速 度		原 水 Mn Cl ₂ ppm		ろ過水Mn，Cl ₂ ppm	
			m/日	空間速度	Mn 平均値	Cl ₂ 平均値	Mn 平均値	Cl ₂ 平均値
1	有効径 0.53mm 均等係数 1.38 3% MnCl ₂ と 3% KMnO ₄ で 2 回処理	50	160	13.3	0.60	1.23	0.00	0.59
2		50	200	16.6	0.61	1.28	0.00	0.65
3		50	300	24.9	0.62	1.30	0.04	0.69
4	粒径 0.3～1.2mm 平均径 0.7mm 3% MnCl ₂ と 3% KMnO ₄ 5 回処理	50	150	12.5	0.59	1.25	0.00	0.57
5		50	200	16.6	0.60	1.18	0.00	0.54
6		50	300	24.9	0.58	1.34	0.01	0.76
7		50	150	12.5	0.59	1.30	0.00	0.49
8		50	200	16.6	0.58	1.24	0.00	0.60
9		50	300	24.9	0.59	1.31	0.00	0.70
10	有効径 0.53mm 均等係数 1.38 3% MnCl ₂ と 3% KMnO ₄ で 2 回処理	30	200	27.7	0.61	1.38	0.10	0.69
11		40	200	20.8	0.57	1.34	0.00	0.67
12		100	300	12.5	0.58	1.30	0.00	0.68
13		30	100	13.9	0.60	1.53	0.00	0.63
14	有効径 0.53mm 均等係数 1.30 3% MnCl ₂ と 3% KMnO ₄ で 7 回処理	30	200	27.7	0.59	1.45	0.00	0.76

3-4-4 ろ過速度を変えた場合

Mn 砂砂層を 30~50 cm , ろ過速度を 100~300m/日 に任意に変えた場合の実験を行った。実験時間はそれぞれ 70~90 時間である。なお、これらの実験では未ろ水残留塩素は 1.3 ppm を目標にした。実験条件および実験結果を表-2-10 にまとめた。

その結果、ろ過水の Mn が平均 0.00 ppm となつてゐるのは砂層 50 cm, ろ速 200m/日 以下であつて、砂層 50 cm, ろ速 300m/日 ではろ過水の Mn が 0.00 (No. 9), 0.01 (No. 6) 0.04 ppm (No. 3) となつて Mn の検出限界となつてゐる。これら砂層厚とろ過速度の関係は 2-3-4 の理論解析で述べたように空間速度で比較するのが合理的である。

すなわち、空間速度 (SV) 20.8 以下ではろ過水の Mn は 0.00 ppm となり、SV 24.9 はちょうど Mn が 0.00 以上検出される境界点であり、SV 27.7 では 0.1 ppm の Mn がろ水に検出されている。しかしながら 2-3 の式-2-49, 50 で明らかのようにろ過水に Mn が検出される限界値は原水 pH, Mn 濃度, Mn 砂の状態, 未ろ水残留塩素濃度などにも関係するので、それらの値が異なる場合には単に空間速度のみで限界値を規定することはできない。たとえば表-2-(9), 実験 3 のように Mn 砂の種類や残留塩素が異なる場合には SV 13.9 で 0.04 ppm の Mn が検出され、実験 4 の SV 10.4 において始めて Mn 0.00 ppm となつてゐるが表-2-10 では SV 20.8 が検出限界となつてゐる。

3-4-5 塩化マンガンと苛性ソーダで処理した Mn 砂での実験

急速用ろ過砂 1 m³ 当り、5% MnCl₂ 125 ρ と 4% NaOH 200 ρ を加え、かく拌、水洗、乾燥、処理により製作した Mn 砂を用いて、塩素による連続除マンガン実験を行なつた。実験の条件は未ろ水塩素 1.0 ppm, ろ過速度 100m/日, Mn 砂層は 10 cm, 20 cm, 30 cm の 3 種である。得られた結果を表-2-11 に示す。その結果を表-2-(9)の KMnO₄ による Mn 砂と比較してみると、NaOH-Mn 砂では空間速度 (SV) 20.8 (ろ速 50m/日, 砂層 10 cm) において平均 0.26 ppm の Mn が検出されるのに反し、KMnO₄-Mn 砂では同じ SV において 0.07 ppm の Mn となつてゐる。同様に SV 13.9 において NaOH-Mn 砂では Mn 0.14 ppm, KMnO₄-Mn 砂では 0.04 ppm, SV 10.4 において NaOH 砂では Mn 0.10 ppm, KMnO₄ 砂では 0.00 ppm となり、いずれの場合においても KMnO₄ による Mn 砂が NaOH による Mn 砂よりも良い成績を示している。もちろん NaOH 砂製造の条件と KMnO₄ 砂製造の条件とは異なるので厳密な比較とはならないが、式-(2.55) によるマンガン砂製造法の方が良いと考えられる。しかしながら、実際使用後の MnO(OH)₂ の著積による除マンガン能力の増加をも考えあわせると式-(2.56) による NaOH で処

表-2-(11) 塩素を用いたNaOH処理Mn砂による連続除マンガンを実験

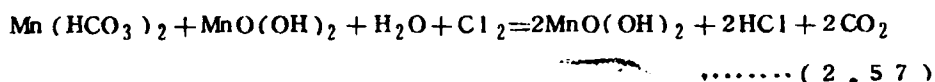
NaOH Mn砂 5%MnCl₂と4%NaOHで処理
原水 pH 6.3~6.5

実験番号	砂層	ろ過速度		経過時間		ppm																平均値			
		m/日	空間速度	hr	0	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36	39	42	45	48		51	54	
1	10cm	50m/日	20.8	原水Mn	0.58	0.58	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.60	0.60	0.60	0.75	0.65	0.70	0.50	0.50	0.50	0.55	0.58	
				" Cl ₂	1.50	1.00	1.00	1.20	1.00	1.50	1.00	1.50	1.20	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.10	11.3	
				ろ過水Mn	0.25	0.25	0.40	0.35	0.35	0.25	0.20	0.15	0.35	0.20	0.20	0.10	0.42	0.35	0.35	0.17	0.23	0.25	0.15	0.26	
				" Cl ₂	0.80	0.60	0.50	0.50	0.70	0.80	0.80	0.10	0.60	1.20	0.70	0.60	0.70	0.80	0.75	0.70	0.75	0.70	0.70	0.70	0.68
2	20cm	50m/日	10.4	原水Mn	0.56	0.56	0.56	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.50	0.40	0.45	0.58	0.58	0.55	0.55	0.55	0.54	
				" Cl ₂	1.50	2.00	1.50	1.30	1.00	0.80	0.90	0.80	0.80	1.50	1.00	1.00	0.90	0.10	1.00	0.90	1.00	0.80	1.00	1.04	
				ろ過水Mn	0.10	0.09	0.05	0.15	0.06	0.10	0.30	0.30	0.20	0.05	0.03	0.00	0.03	0.00	0.25	0.15	0.07	0.00	0.02	0.10	
				" Cl ₂	0.90	1.40	0.40	0.90	0.70	0.60	0.80	0.40	0.30	1.00	0.40	0.30	0.10	0.10	0.70	0.70	0.50	0.35	0.60	0.59	
3	30cm	100m/日	13.9	原水Mn	0.55	0.50	0.55	0.55	0.60	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.58	0.58	0.55	0.60	0.55	0.53	
				" Cl ₂	1.00	0.70	0.25	1.20	1.00	0.80	0.80	1.00	1.00	1.20	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.80	1.00	1.00	1.00	1.00	0.93
				ろ過水Mn	0.13	0.15	0.25	0.07	0.25	0.15	0.25	0.13	0.07	0.15	0.15	0.05	0.05	0.05	0.15	0.05	0.10	0.25	0.17	0.14	
				" Cl ₂	0.50	0.40	0.05	0.70	0.35	0.30	0.30	0.50	0.60	0.40	0.30	0.30	0.40	0.30	0.30	0.40	0.30	0.45	0.50	0.60	0.41

理したマンガン砂でも十分除マンガンに役立つといえる。

3-4-6 マンガン除去量と塩素消費量との関係

塩素を用いたMn砂による連続除マンガン実験におけるマンガン除去量と塩素消費量との関係を表-2-(9), (10), (11)より計算すると表-2-(12)のようになり除去Mn量に対する消費塩素量の比は1.018~1.500, 平均1.195である。これに対し式-(2.57)より計算した Cl_2/Mn 比は1.292であり, 実測値が理論値よりやや低い値を始しているが, ほぼ一致した値となっている。



これらの実測値が理論値より僅かに低いのは3-5でも述べるように式-(2.30)の再生酸化反応の1部が塩素以外に溶存酸素などによつても進行していることが考えられるが, それは塩素酸化の場合には無視し得る程度のものである。

表-2-(12) 塩素を用いたMn砂による連続除マンガン実験
における除去Mn量と消費塩素との関係

Cl_2/Mn 比:理論値 1.292, 実測値 1.195

実験資料	平均除去Mn濃度 ppm	平均消費 Cl_2 濃度 ppm	$\frac{\text{Cl}_2}{\text{Mn}}$ 比	実験資料	平均除去Mn濃度 ppm	平均消費 Cl_2 濃度 ppm	$\frac{\text{Cl}_2}{\text{Mn}}$ 比
表-2-(9)砂層10cm	0.41	0.42	1.024	表-2-(10)No.8	0.58	0.64	1.103
" 20	0.46	0.59	1.282	" 9	0.59	0.61	1.034
" 30	0.46	0.61	1.326	" 10	0.51	0.69	1.353
" 40	0.60	0.79	1.317	" 11	0.57	0.67	1.175
表-2-(10)No.1	0.60	0.64	1.067	" 12	0.58	0.62	1.069
" 2	0.61	0.53	1.033	表-2-(11)No.1	0.32	0.45	1.406
" 3	0.58	0.61	1.052	" 2	0.44	0.45	1.023
" 4	0.59	0.68	1.153	" 3	0.39	0.52	1.033
" 5	0.60	0.64	1.067	表-2-(7)No.1	0.55	0.81	1.477
" 6	0.57	0.58	1.018	" 2	0.58	0.74	1.284
" 7	0.59	0.81	1.373	" 3	0.35	0.47	1.321
" 13	0.60	0.90	1.500	表-2-(10)No.14	0.59	0.69	1.169
							平均 $\frac{\text{Cl}_2}{\text{Mn}}$ 比
							1.196

• 表-2-(7)は塩素消費が安定したときよりの平均値

3-4-7 要 約

以上塩素を用いた Mn 砂による中間規模の連続除マンガン実験の結果を要約すればつぎのようである。

(1) Mn 0.65 ppm 程度を含む原水に残留塩素 1.0 ppm 注入すれば Mn 砂砂層 50 cm、ろ過速度 100 m/日、空間速度 8.3 の操作条件で、ろ過水の Mn は常に 0.00 ppm となり、Mn 砂はいつまでも除マンガン能力を失わず、永久的な除マンガンができる。

(2) ろ過水に Mn が検出されない限界の操作条件は原水の水質 (pH など)、Mn 濃度、注入塩素量、Mn 砂の $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 被覆度、砂層厚、ろ過速度などによつて変わり、他の条件が一定ならばろ過速度と砂層厚との関係は空間速度で 1 つにまとめられる。実験の結果、Mn 0.65 ppm 程度を含む淀原水では残留塩素 1.0 ppm ろ速 100 m/日のとき、Mn 砂は 40 cm 以上あれば、ろ過水の Mn を常に 0.00 ppm にすることができる。これは SV で 10.4 および 24.9 に相当する。

(3) 塩化マンガンを苛性ソーダで処理した Mn 砂においても除マンガン効力を発揮する。その能力は KMnO_4 で処理した Mn 砂よりはおとるが、実際の除マンガン操作においてろ床に $\text{MnO}(\text{OH})_2$ が蓄積されていくことを考慮に入れると十分実用に供せられる。

(4) Mn 除去量と塩素消費量との関係は実測値が理論値よりやや低いのが式-(2.57)の理論値にほぼ一致している。実測値がやや低い原因は空気酸化などによるものと考えられるが塩素酸化の場合にはほとんど無視できる。

(5) これらの中間規模による実験結果より、原水に塩素殺菌に必要な程度の低濃度の塩素を加え、ろ材に Mn 砂を用いれば、普通の急速ろ過とほぼ同様の操作条件において 0.5~0.8 ppm 程度の Mn は 0.00 ppm まで除去できることが実証され、実用化できる確信を得た。

3-5 中間実験(そのⅢ)-空気あるいは緑藻類の同化作用を利用した連続除マンガン実験

3-5-1 概 説

3-4 において塩素を用いることにより常に安定した状態での連続的にマンガン除去ができることを実証したが、実験を重ねる間に操作を適当に行なえば空気酸化あるいは緑藻類の作用を利用しても連続的に 1 部あるいは完全な除マンガンが可能であることが見出し。これまで実用的な意味からろ過水の Mn が 0.00 ppm まで除去されるのを目標に実験を進めてきたのでろ過水に Mn が検出されてから以後の除マンガン実験にあまり関心をもたなかったが、塩素を加えないでそのまゝろ過を続けた場合にも常にある量の Mn が除去されることがわかった。

この傾向は未ろ水のMn濃度が低く、ろ過速度も低い場合に著しい。さらにMn砂ろ床に緑藻類が繁殖し始めるとろ過水のMnが0.00ppmとなることが見いだされた。これらの場合、溶存酸素あるいは緑藻類の同化作用の際に生じる酸素による再生酸化作用が相当大きいものと考えられる。したがって、溶存酸素あるいは緑藻類の作用によると思われる資料を取り出してその結果をまとめた。

3-5-2 溶存酸素を利用したMn砂による連続除マンガン実験

塩素を加えないで淀原水およびエアレーション水を連続的にMn砂でろ過した実験例につき平衡点に達したと思われる場合の操作条件、未ろ水Mn、ろ過Mn濃度の関係をまとめると表-2-13のようになる。

ただし本実験No.1~No.8は地下水取水の都合上、昼間約10時間程度通水し、夜間は休止している。したがって、ろ過-休止-ろ過といった操作条件であり、休止期間中にも再生反応が進行していると考えられる状況のもとでの平衡値である。なお室内実験No.9~No.12では連続通水である。またいずれの実験においてもろ床に緑藻類は繁殖しておらず、鉄、マンガンバクテリアも検出されていないのでここでは微生物の影響はない。

実験結果をみるとNo.1~No.4のように同一操作条件であつてもMn砂の相違によつて除去率が25~69%と変動し、平衡時におけるMn除去量がかわつている。No.9はMnO(OH)₂付着量の多いMn砂であり、十分にろ速をおとせば空気酸化によつても0.5ppmのMnを0.02ppmまでに除去できることを示している。これらの実験結果から空気酸化によつても多少とも再生反応が進行していることは明らかである。したがって原水Mn濃度が低いときには砂層を十分にとり(1~2m)、ろ速を十分に落しMn砂を用いれば単に空気酸化によつて連続的に0.00ppmまでの除マンガンが可能であることがわかる。

表-2-(13) 溶存酸素を利用したMn砂による連続除マンガン実験

淀原水および人工Mn水 (MnSO₄)

原水溶存酸素: 0.6~0.8ppm

エアレーション水: 5.9~6.6ppm

実験 結果	Mn 砂 の 状 態	砂層厚 cm	ろ過速度 m/日	空間速度	未ろ水 pH	未ろ水			平衡に達した場合のろ過水Mn			Mn 除 去率 %
						範囲 ppm	平均 ppm	Mn ppm	範囲 ppm	平均 ppm	ろ過水Mn	
1	表-2-(9)の実験後のMn砂	40	100	10.4	6.9	0.60~0.65	0.64		0.40~0.50	0.48	25	
2	No.1のMn砂にMnO ₂ を少し加える	40	100	10.4	6.9	0.60~0.70	0.65		0.15~0.23	0.20	69	
3	No.2を逆洗して1部MnO ₂ を除く	40	100	10.4	6.9	0.60	0.60		0.35	0.35	41.7	
4	No.3をNaOHで処理	40	100	10.4	6.9	0.55~0.65	0.60		0.35~0.45	0.37	35	
5	No.4の実験後の砂	40	50	5.2	6.9	0.48~0.65	0.60		0.25~0.28	0.25	58.3	
6	" "	30	110	15.3	6.5	0.55~0.65	0.60		0.48~0.52	0.50	16.7	
7	表-2-(10)No.1のMn砂	40	100	10.4	6.9	0.60~0.70	0.65		0.42~0.50	0.45	21.5	
8	自然に付着したMn砂	40	50	5.2	6.5	0.55~0.65	0.60		0.35~0.45	0.40	33.3	
9*	3年半使用後のMn砂	50	10	0.83	7.2	—	0.50		—	0.02	96.0	
10*	" "	20	100	20.8	6.9	—	5.0		1.9~2.1	2.0	60	
11*	" "	20	100	20.8	6.9	—	10.0		6.9~7.0	7.0	30	
12*	" "	20	100	20.8	6.9	—	10.0		6.9~7.0	7.0	30	

*: 直径3.0cmのカラムを用いたMnSO₄による室内実験

表-2-(14) 緑藻類を利用したMn砂による連続除マンガン実験用原水およびエアレーション水

原水溶存酸素：0.6~0.8 ppm

エアレーション水酸素：5.9~6.6 ppm

実験 番号	マンガン砂の状態	砂層	ろ過速度		未ろ水		未ろ水Mn ppm			0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40	緑藻類の発生状況
		cm	m/日	空間速度	種類	pH	範	開													
1	自然に付着したMn砂 表層部分	50	100	8.3	ばつ気水	6.9	0.55~0.65	0.61	ろ過水Mn	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	16時間後に表層に緑藻の発生をみる Ultorix, Hormidum
2	No.1のMn砂	50	200	16.6	ばつ気水	6.9	0.58~0.65	0.60	"	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	表層に多量の藻が繁殖,ろ過膜を形成
3	No.2のMn砂	50	200	16.6	原水	6.5	0.55~0.60	0.57	"	0.01	0.00	0.00	0.00	0.20	0.07	0.07	0.07	0.17	0.12	0.18	藻の繁殖ややおとろえる。鉄のバクテリア は認めず
4	No.3のMn砂	50	100	8.3	ばつ気水	6.5	0.50~0.65	0.56	"	0.15	0.15	0.05	0.07	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	" "
5	No.4のMn砂	50	150	12.5	原水	6.4	0.55~0.60	0.56	"	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.07	0.08	0.12	0.15	0.15	0.15	" "
6	No.5のMn砂	50	100	8.3	原水	6.5	0.40~0.58	0.53	"	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02	0.07	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	" "
7	No.6のMn砂	50	50	4.2	原水	6.5	0.50~0.60	0.56	"	0.07	0.05	0.07	0.05	0.02	0.00	0.00	0.02	0.05	0.08	0.15	硫酸銅に2時間浸し,緑藻を殺す
8	MnCl ₂ , KMnO ₄ で処理,使用した Mn砂	50	30	2.5	原水	6.4	0.65~0.88	0.75	"	0.00	0.03	0.00	0.00	0.05	0.03	0.07	0.08	0.10	0.15	0.13	緑藻の繁殖状況に変化が認められる。

3-5-3 緑藻類を利用したMn砂による連続除マンガン実験

Mn砂ろ床に緑藻類が繁殖しろ層が好気性に保たれると除マンガン成績がよくなる。この事実は改良前の淀浄水場（昭和33年11月、12月）において見い出された。ちょうどこの時期には原水中の緑藻の数が増え、その結果ろ過層表面にも藻が繁殖し炭酸同化作用が盛んとなるにしたがい再生酸化作用も活発になり、ろ過水のMnが0.00~0.20ppm となった。そこでこの除マンガン能力の増大したろ過砂の上層部をとり、実験用ろ過そうで実験を行なったのが表-2-14である。

実験のMn砂は長年の間に自然に $MnO(OH)_2$ の付着したものであり、粒径が小さく除マンガン能力の高いものであるが、緑藻の繁殖の良好な場合にはエアレーション水では砂層50cm、ろ速200m/日においても0.00ppmまでの除マンガンが可能であつた。また原水ではろ速200m/日においてろ過水に0.18ppmのMnが検出され、100m/日では0.00~0.02ppmとなつている。このように原水よりエアレーション水の方が除マンガン成績は良好であつた。また硫酸銅で殺藻した場合には原水においてろ速50m/日で0.15ppmのMnを検出している。

したがって緑藻類の繁殖の良好な時期には単にエアレーションだけで連続的に0.00ppmまでの除マンガンは可能である。しかしながらこの方法は緑藻の繁殖に対する人為的なコントロールが比較的困難であり、繁殖に季節変動があることや、ろ過水頭が増大し、削り取りや洗浄回数が増加がともなうことが欠点である。なお淀において見い出された緑藻類はUlterioriaやHormidiumなどであつた。

3-6 連続式接触ろ過法の理論式における定数と設計基礎諸元の推定

3-6-1 理論式における定数の決定

2-3の理論解析の結果誘導した式-(2.49)、(2.50)、(2.53)により、接触ろ過法における未ろ水とろ過水のMn濃度、未ろ水酸化剤濃度、pH、Mn砂の状態、砂層厚、ろ過速度などの相互関係を明らかにしたが、式中の反応速度定数 K_1 、 K_2 、 K_3 の値が求まれば与えられた原水Mn濃度に対して目的とする除マンガン成績を得るための操作条件が容易に算定できるので、本法による除マンガン装置の設計および運転操作の基準値が定まる。元来、 K_1 、 K_2 、 K_3 などの反応速度定数の測定はそれぞれ個々の反応を取り出し、回分法によつて行なわれることが多いが、本法のような流通系のデーターから解析を行なうことも可能である。そこで第3節の既存のデーターを基にして K_1 、 K_2 、 K_3 値を計算してみた。

第3節の実験データは淀という特定の地域の地下水を対象にしたもので、原水の水質がほぼ一定しているうえ、除去の目標をろ過水のMn 0.00ppm、残留塩素0.5ppmにおいた実験であるので、実験条件の変化が乏しく、 K_1, K_2, K_3 を正確に定めるためにはなお資料不足であるが、一応表-2-(7), (8), (9), (10), (11)の値から K_1, K_2, K_3 を求めた。すなわち表-2-(7)~(11)のデータから一応定常状態と考えられる処理成績の安定したものを選び原水Mn濃度 M_0 、 $\text{pH}(\text{H}^+)$ 、残留塩素 $(\text{Cl}_2)_0$ 、ろ過速度 L 、Mn砂単位体積当りの除マンガン能力 S_0 、砂層厚 Z 、ろ過水Mn濃度 M の相互関係をまとめれば表-2-15のようになる。

これらの数値をまず式-(2.50)に代入して得られた K_1, K_2, K_3 に関する3元分数方程式14個について最小二乗法により K_1, K_2, K_3 を求めた結果、水温16.5°Cにおける K_1, K_2, K_3 値としてつぎの値を得た。

$$K_1 = 110 / \text{mol} \cdot \text{min}$$

$$K_2 = 5.84 \times 10^9 / \text{mol}^2 \cdot \text{min}$$

$$K_3 = 62.6 / \text{mol} \cdot \text{min}$$

なお、式-(2.50)に代入する実測値のうち、0.00ppmとなつているMn濃度の正確な値は分析精度上実測不可能であつたので0.005ppmと推定した。また S_0 値についても正確な実測資料がなかつたので推定したものも含まれている。

これらの数値を式-(2.50)に代入すると式-(2.58)を得る。

$$\begin{aligned} \frac{Z S_0}{L} = & 0.0209 \log_{10} \frac{M_0}{M} + 0.0368 \log_{10} \frac{(\text{Cl}_2)_0}{(\text{Cl}_2)_0 - (M_0 - M)} \\ & + 1.953,000 \frac{(10^{-\text{pH}})^2}{(\text{Cl}_2) - M_0} \left[\log_{10} \frac{M_0}{M} \log_{10} \frac{(\text{Cl}_2)_0}{(\text{Cl}_2)_0 - (M_0 - M)} \right] \end{aligned}$$

..... (2.58)

Z : 砂層厚 cm, L : ろ過速度 cm/min, S_0 : Mn砂の全除マンガン能力 mol除去Mn/Mn砂1ℓ

$(\text{Cl}_2)_0$: 未ろ過塩素濃度 mol, $(\text{Cl}_2) = (\text{Cl}_2)_0 - (M_0 - M)$: ろ過水塩素濃度 mol

M_0 : 未ろ水Mn濃度 mol, M : ろ過水Mn濃度 mol, pH : 未ろ水水素イオン濃度指数

ここで K_1 は $\text{MnO}(\text{OH})_2$ との反応に関する速度定数であり、第4節で述べるように未ろ水のMnがキレート-Mnのような場合には当然 K_1 の値は変わる。また K_3 は遊離塩素と

表-2-(15) 表-2-(7) ~ (11) より選んだ各実験における M_0 , M , $(Cl_2)_0$, (Cl_2) , Z , L , S_0 の値

実験 番号	M_0 mol	M mol	$(Cl_2)_0$ mol	(H^+) mol	Z cm	L $\frac{cm}{min}$	S_0 mol min	ZS_0 $\frac{mol}{min}$	$\log_e \frac{M_0}{M}$	$\log_e \frac{(Cl_2)}{(Cl_2)_0}$	$\frac{M_0}{(\log_e M - \log_e (Cl_2)) \times (H^+)^2 / (Cl_2)_0 - M_0}$
1	9.1×10^{-5}	9.1×10^{-7}	1.4×10^{-4}	1.00×10^{-7}	80	10.8	0.008	0.0594	4.606	1.013	1.20×10^{-9} mol
2	9.1×10^{-5}	3.6×10^{-7}	1.7×10^{-4}	1.00×10^{-7}	80	13.9	0.011	0.0634	5.527	0.760	7.00×10^{-10}
3	9.1×10^{-5}	1.2×10^{-6}	1.4×10^{-4}	1.00×10^{-7}	80	12.5	0.091	0.0582	4.324	1.072	6.60×10^{-10}
4	1.1×10^{-5}	9.1×10^{-8}	1.4×10^{-5}	3.15×10^{-7}	50	6.9	0.021	0.1512	4.784	1.472	1.03×10^{-7}
5	1.1×10^{-5}	9.1×10^{-8}	1.7×10^{-5}	3.15×10^{-7}	40	6.9	0.019	0.1094	4.784	1.012	6.20×10^{-8}
6	1.0×10^{-5}	2.5×10^{-6}	1.5×10^{-5}	3.15×10^{-7}	10	6.9	0.024	0.0346	1.357	1.081	5.75×10^{-9}
7	9.6×10^{-5}	1.3×10^{-6}	1.6×10^{-5}	3.15×10^{-7}	20	6.9	0.017	0.0490	2.024	0.931	1.82×10^{-8}
8	1.11×10^{-5}	9.1×10^{-8}	1.8×10^{-5}	3.15×10^{-7}	50	13.9	0.031	0.1116	4.807	0.966	5.57×10^{-8}
9	1.13×10^{-5}	7.3×10^{-7}	1.8×10^{-5}	3.15×10^{-7}	50	20.8	0.025	0.0600	2.737	0.943	2.56×10^{-8}
10	1.04×10^{-5}	9.1×10^{-8}	1.9×10^{-5}	3.15×10^{-7}	40	13.9	0.033	0.0950	4.738	0.702	4.75×10^{-8}
11	1.07×10^{-5}	9.1×10^{-8}	2.0×10^{-5}	3.15×10^{-7}	30	13.9	0.042	0.0907	4.761	0.736	4.15×10^{-8}
12	1.02×10^{-5}	2.7×10^{-6}	1.5×10^{-5}	4.00×10^{-7}	50	10.4	0.009	0.0432	1.325	0.690	2.30×10^{-8}
13	9.8×10^{-6}	1.8×10^{-6}	1.5×10^{-5}	3.15×10^{-7}	20	3.5	0.018	0.1036	3.979	0.782	6.66×10^{-8}
14	1.09×10^{-5}	9.1×10^{-8}	2.1×10^{-5}	3.15×10^{-7}	30	6.9	0.021	0.0907	4.784	0.736	3.97×10^{-8}

MnOMnO_2 との反応に関する速度定数であり、酸化剤の種類が変われば当然 K_3 の値も変わる。また K_1 に対し K_3 の値が小さいことから再生酸化反応が除マンガン反応の律速段階になっていることがわかる。

また表-2-15のデータを用いて式-(2.53)より求めた K_1, K_2, K_3 値はつぎのようになり、

$K_1 = 105 / \text{mol} \cdot \text{min}$, $K_2 = 6.00 \times 10^9 / \text{mol}^2 \cdot \text{min}$, $K_3 = 70.2 / \text{mol} \cdot \text{min}$
式-(2.50)より求めた値とほぼ一致している。

3-6-2 設計基礎諸元の推定

3-6-1に述べたように定数 K_1, K_2, K_3 の決定に用いた方法は流通系のデータよりの解析であり、実験が K_1, K_2, K_3 を求めることを意図したものでなかつたので得られた結果が必ずしも正確な値を示しているとはいえないが、おおよその設計ならびに操作の基準は式-(2.58)より求まる。すなわち、まず処理の対象となる原水中のMn量およびpHを求める。つづいて処理水のMn濃度を決め、注入量を原水の塩素要求量と除去すべきMn相当量とろ過水の保つべき残留塩素濃度との和より決定する。それらの数値を式-(2.58)に代入して $Z S_0 / L$ を求め、さらにMn砂の S_0 値を測定しておけば必要なる過速度と砂層厚との関係が求まる。

淀浄水場の操作条件として $\text{pH } 6.5$, $M_0 = 0.7 \text{ ppm } (1.27 \times 10^{-5} \text{ mol})$, $M = 0.005 \text{ ppm } (9.1 \times 10^{-8} \text{ mol})$, $(\text{Cl}_2)_0 = 1.3 \text{ ppm } (1.83 \times 10^{-5} \text{ mol})$, $L = 100 \text{ m/日 } (7 \text{ cm/min})$, $Z = 50 \text{ cm}$, $S_0 = 935 \text{ mg/Mn砂 } 1 \ell (0.017 \text{ mol})$ を式-(2.58)に代入すれば両辺はほぼ一致し、式-(2.58)を満足する。すなわち、全除マンガン能力 $935 \text{ mg/Mn砂 } 1 \ell$ のMn砂を砂層厚 50 cm にすれば、ろ水残留塩素 1.3 ppm , ろ速 100 m/日 の操作条件において $\text{pH } 6.5$, $\text{Mn } 0.7 \text{ ppm}$ の原水を $\text{Mn } 0.005 \text{ ppm}$ まで処理できる結果となる。しかしながら第4節で述べるように除マンガンの対象となる原水は各地で異なり、Mnの状態の相違、鉄の共存、アンモニア性窒素の存在、あるいは共存イオンの影響などによつて複雑な様相を呈するので、これらの因子を考慮に入れると K_1, K_2, K_3 の数値も画一的なものではなく、淀原水で得られた計算結果がそのまま適用できるとは限らないことを考慮に入れておかねばならない。

第4章 接触酸化法による鉄，マンガンの除去の応用研究

第4節 鉄，マンガンのアンモニアを含む複雑な原水に対する

接触ろ過法の適用およびオゾン酸化について

4-1 鉄，アンモニアを含む場合の接触ろ過法

4-1-1 概 説

第3節では淀原水のように Mn^{++} のみを含む比較的性質のよい水を取りあつたが，地下水によつては Mn のみならず鉄を多量に含有するところ，あるいは NH_3-N や硫化物，さらには有機物をも含有する性質の悪い原水がある。また原水中のマンガン自体も単に Mn^{++} に限らずコロイド性のマンガンのフミン酸，フルボ酸などとキレート結合した化合物の形で存在する場合がある。ところで，こうした悪質な原水に対する除鉄，除マンガンは画一的な方法で成功せず，その水質に応じて適当な前処理法を組み合わせなければならない。そこで第4節ではこれらの反応阻害物質が多く含まれている場合の接触ろ過法による除マンガンについて検討してみた。

4-1-2 接触ろ過法と除鉄

2酸化マンガン鉱石やマンガンゼオライトなどの接触酸化ろ材が除鉄にも利用されていることは第1節で述べたが，鉄が Mn 砂ろ層で除去され，析出した $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ がろ材の表面をおおうようになると，鉄自体が酸化の触媒の効果があるにしても $MnO(OH)_2$ と Mn^{++} との接触が妨げられ除マンガンに悪い影響をもたらす。

ろ層が十分に深いとき，上層が除鉄に有効に働き，下層が除マンガンに作用することが認められている。¹⁰⁾したがつて鉄はむしろ接触ろ過法による除マンガンの妨害物質として作用するからあらかじめ前処理によつて除去しておくことが望ましい。

除鉄法としての接触ろ過法は経済的な方法ではなく，除鉄にはエアレーション（または塩素酸化）→凝集沈殿→砂ろ過などの方法が経済的であり，それらの方法によつてあらかじめ鉄を除去し，しかる後接触ろ過法による除マンガンを行なう，いわゆる2段式除去法によつて鉄，マンガンを除去することが望ましい。第5節に述べる三菱伊丹工場での実例は，こうした

三木氏や著者らの考えに基いて計画されたものであり、処理に成功している。その他各地で採用されている接触ろ過法による鉄・マンガンの除去にはこの複式除去法が採用されているところが多い。たとえば八尾市、桜井市などがその実例である。

4-1-3 マンガンの形態と除マンガン反応

Mn^{++} がMn砂によつて除去されることは明白な事実となつたが、有機物と結合したキレート-Mnや腐殖質や珪酸などの保護膠質作用を受け比較的安定な状態にあるコロイド性-Mnや、塩素などで酸化された着色コロイド性-Mnなどがあり、これらのマンガン化合物がMn砂によつて除去されるかどうかを検討しておくことは重要である。

実験に供したマンガンはキレート-Mnとコロイド性-Mnであり、キレート-Mnは $MnSO_4$ と2倍当量のEDTA とを加えて得たEDTA-Mnおよび4倍当量のCalgon ($Na_6P_6O_{18}$) を加えて得たCalgon-Mnである。またコロイド性Mnは $MnSO_4$ に塩素を加えて調整した着色マンガンである。実験結果を表-2-16に示す。なおコロイド性Mnは着色度で比較した。

表-2-(16) マンガンの種類とマンガン砂の除マンガン能力

ろ過速度 50m/日 Mn 砂粒径 1.68~2.38mm

空間速度 10.4 "砂層厚 20 cm

ろ 過 水 Mn ppm					
マンガンの種類	未ろ水Mn ppm	4 5 分 後	9 0 分 後	1 3 5 分 後	1 8 0 分 後
Mn SO ₄	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0
EDTA-Mn	5.0	3.6	4.0	4.8	5.0
Calgon-Mn	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0
Colloidal-Mn	100 (色度)	70.0	60.0	52.0	50.0
Colloidal-Mn*	100 (色度)	80.0	80.0	70.0	70.0

- 同じ粒径のろ過砂を使用した場合

表-2-19でわかるように、 Mn^{++} ($MnSO_4$) およびCalgon-Mnは完全に除去されているが、EDTA-Mnおよびコロイド性Mnはそれぞれ除去率0~28%と30~50%

であり、Mn 砂による除去はあまり期待できない。なお、EDTA-Mn のキレート生成定数 K_c は $10^{13.79}$ であり²⁴⁾ 結合力の強い化合物であるが Calgon-Mn は逆にキレート結合力は弱い。したがって Mn 砂は強いマンガンキレート化合物には効果がないといえよう。自然水中に存在するマンガンキレート化合物は EDTA-Mn ほど結合力が強くないので、Mn 砂による除去が期待できる。またコロイド性の Mn は Mn 砂ではあまり除去されない。対照に用いた砂ろ過に比して顕著な差はないところからその除去の大部分はろ過による物理的抑留作用と考えられる。

結局 Mn 砂で完全に除去できる Mn は Mn^{++} かそれに近い状態の Mn であつてその他の Mn 化合物は別個の除去法を考えねばならない。たとえば EDTA との結合は酸性側で弱くなるので酸性側で処理するとか、コロイド性 Mn に対しては凝集→沈殿の手段を用いるとかの対策が必要である。

4-1-4 アンモニア性窒素の存在と塩素酸化

Mn と共存して原水中に NH_3-N が存在する場合には塩素による再生酸化反応に重大な影響をもたらす。奥村は微量の NH_3-N が存在するとき塩素との反応によつて生じたクロラミンが遊離塩素による Mn^{++} の直接酸化の触媒作用を呈し、 Mn^{++} の酸化が促進されることを指摘している²⁵⁾ が、クロラミン自体の酸化力は第1章第1節1-3に述べたように遊離塩素に比べて遙かに低いので Mn の酸化に不十分である。したがって不連続点塩素 (BP 処理) によつて常に遊離塩素を保つことが必要である。理論的には BP 処理に対し NH_3-N 1 ppm 当り Cl_2 7.6 ppm を必要とするので多量の NH_3-N の存在する塩素の代わりに $KMnO_4$ や O_3 などを使用することが有利となることがある。このことについては第7節の経済性の比較で論じる。また NH_3-N と Cl_2 との反応が完結するまでに少なくとも数十分を要するので BP 以前の塩素電であつてもろ過直前に塩素を注入すればろ層で未反応の遊離塩素が多量に存在するので、 NH_3-N との反応以前に $MnO \cdot MnO_2$ と反応することが考えられ、塩素使用量を節約する一方法ともなり得る。

その他 NO_2-N や H_2S が存在する場合にはそれに見合う余分の塩素が必要となる。

4-1-5 処理実験例

鉄 2.5 ppm, マンガン 1.0 ppm, NH_3-N 1.0 ppm を含み pH 6.8 硝化水素臭のする原水を① Mn 砂のみのろ過, ② エアレーション→BP 塩素処理→第1次砂ろ過→第2次 Mn 砂ろ過, の2方法で処理した室内実験の結果は表-2-17のとおりである。

すなわち, ①の Mn 砂直接ろ過では Fe も Mn も完全に除去されず Fe が Mn 除去の妨害に

表-2-(17) 鉄,アンモニアが共存している場合の接触ろ過法によるマンガン除去実験

採水場所 水質項目	原 水	①	②			
		直接Mn砂 ろ 過	エアレーシ ョン 上 澄 水	BP塩素 処理 上澄水	第 1 次 砂 ろ 過	第 2 次 Mn 砂 ろ 過
pH	6.8	6.7	6.9	6.7	6.7	6.7
NH ₃ -N ppm	1.0		0.9	0.0	0.0	0.0
Fe ppm	2.5	0.85	1.2	0.7	0.0	0.0
Mn ppm	1.0	0.10	0.90	0.70	0.60	0.0
備 考	硫化水素臭	砂層厚80cm ろ速100m/日	エアレーシ ョン 時間5分	注入塩素 8.0ppm 1時間 静 置	砂層厚80cm ろ速100m/日	砂層厚80cm ろ速100m/日

ろ過は直径2cmのカラムを使用

なつてることがわかる。②のように除鉄処理とBP処理を行なつた後、Mn砂処理をすれば、100%の除鉄、除マンガンが期待できる。

4-1-6 要 約

(1) 接触ろ過法は鉄自体の除去にはあまり有効ではなく、かつろ層に鉄が蓄積されるとMn除去の障害にもなる。

(2) 鉄はあらかじめ除鉄処理において除去することが望ましい。除鉄にはエアレーション(または塩素酸化)→沈殿→砂ろ過の方法が有効である。

(3) NH₃-Nは塩素によるMn砂の再生酸化反応を妨げる。したがつてBP処理によつて遊離塩素を保つことが必要である。

(4) 接触ろ過法によつて除去されるMnはMn⁺⁺とそれに近い状態のMnである。強いキレート結合されたMnやコロイド性Mnなどに対してはあまり期待できない。これらのMn化合物に対しては別個の処理が必要である。

4-2 オゾンによる除マンガン

4-2-1 概 説

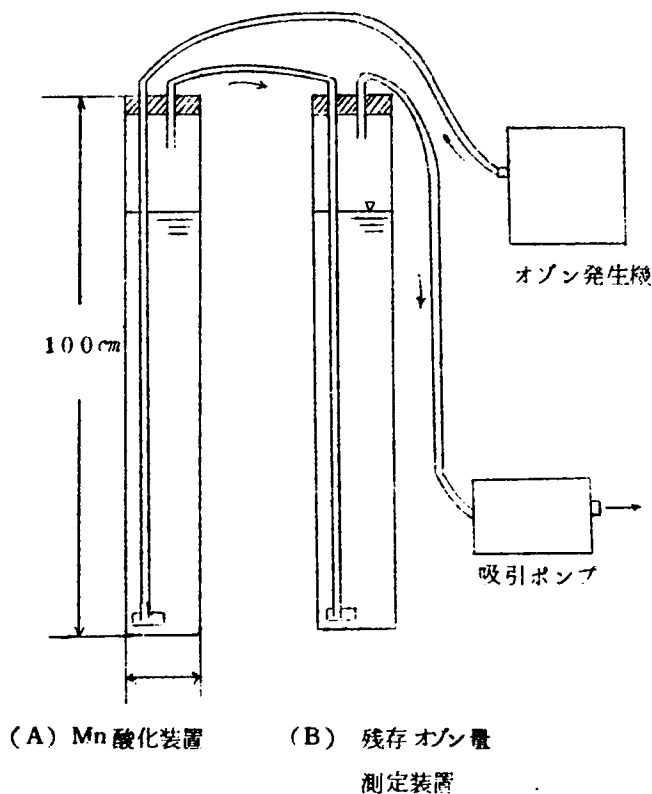
2-1-4で検討したようにO₃の強力な酸化力を利用すればMn⁺⁺の酸化は容易であると

考えられる。ここでオゾン酸化をとりあげた理由は、(1)オゾン酸化においても $MnO(OH)_2$ が $Mn^{++} \rightarrow Mn^{+++}$ への酸化の触媒作用を有していること、(2)オゾンが脱臭、脱色、殺菌などの酸化処理に注目され、将来の発展が期待される酸化剤であること、(3)オゾン発生装置が進歩し大量の O_3 が比較的容易に得られること、(4)諸外国では殺菌処理を通じて O_3 利用の経験があること、(5) O_3 によるMn酸化への応用研究は未開発の研究分野であること、などである。そこで O_3 酸化の室内実験を行なった。

4-2-2 実験装置と実験方法

O_3 発生機は京都府衛生研究所のものを借用した。装置は回分式で吸引ポンプにより直径5cm、長さ100cmのガラス同筒A内に O_3 を送り Mn^{++} と反応させ残存 O_3 を円筒Bに送り5%KIに吸収させ残存 O_3 量をヨード滴定法によつて測定した。実験装置を図-2-(7)に示す。

図-2-(7) オゾンを利用した実験装置



O₃ 発生量は1.2~3.9 mg/min で変動したが円筒 Aに4.6 ppmと1.15 ppmのMn⁺⁺ (MnSO₄) を入れO₃ を吸入させMnを酸化した後、硫酸バンド 25 ppmを加え凝集沈殿させ、つづいて定性ろ紙 5 Bを用いてろ過し、残留Mn量を測定した。

4-2-3 実験結果と考察

実験結果を表-2-18に示す。その結果、Mn 4.6 ppm ではO₃ 吸入10分後に98.7%

表-2-(18) オゾンによる除マンガン実験

(1) 原水Mn 4.6 ppm pH 6.8

実験番号	原水Mn ppm	O ₃ 吸込み時間(分)	残留Mn ppm	除去率 %	未反応O ₃ ppm
1	4.6	1	3.0	35.0	0.65
2	4.6	3	1.5	67.0	2.1
3	4.6	5	1.0	78.0	6.2
4	4.6	10	0.06	98.7	11.0
5	4.6	15	0.02	99.6	12.9
6	4.6	20	0.02	99.6	19.6

(2) 原水Mn 1.15 ppm pH 7.0

実験番号	原水Mn ppm	O ₃ 吹込み時間(分)	残留Mn ppm	除去率%	未反応O ₃ ppm
1	1.15	1.5	0.35	69.6	0.66
2	1.15	3	0.18	84.3	2.4
3	1.15	5	0.15	87.0	5.0
4	1.15	10	0.14	87.8	11.3
5	1.15	20	0.12	89.6	15.3
6	1.15	30	0.06	94.8	21.5

の除去率を、Mn 1.15 ppmでは87.8%の除去率となっている。O₃ によるMn⁺⁺ 酸化の速度定数が同じだとすれば処理すべきMnが高濃度になる程残留するMnの量も多くなるはずであるが逆の結果となっている。これはO₃ 酸化によつて生じたMnO(OH)₂ がO₃ による

Mn 酸化の触媒作用と Mn 吸着酸化除去との 2 つの役割を示し除マンガン効率が増加したためとみられる。ともかく O_3 によつて直接 Mn^{++} が酸化せられることが明らかとなつた。なお O_3 を吸入した場合の酸化還元電位は 1100mV であつた。

また O_3 酸化によつて生じた $MnO(OH)_2$ 粒子は微細なコロイド粒子となつてゐるので、凝集沈殿、ろ過の操作が必要である。したがつて、(1) O_3 酸化→凝集沈殿→砂ろ過、あるいは、(2) 第 6 節で述べるように凝集沈殿した $MnO(OH)_2$ を O_3 酸化そうに返送するいわゆる汚泥接触式凝集沈殿方式が有効である。

NH_3-N と O_3 との反応について野口、加藤は本実験の約 10 倍の O_3 吸入においても 10 分間で 33.5 ppm の NH_3-N の僅か 1 割が酸化されるに過ぎないと報告しており、²⁶⁾ 著者の実験では 5.0 ppm の NH_3-N を 4.5 ppm に低下させるのに 1 時間を要した。したがつて NH_3-N は O_3 酸化の妨害とはならない。

一方 O_3 の水に対する溶解度は $0^\circ C$ 1 気圧で水 1 容に対し 0.494 であり酸素よりよく溶けるが大気中の O_3 の分圧は低いから僅かしか溶けない。Thresh らの著書²⁷⁾によると水中の O_3 濃度は 0.2~5.0 ppm ということであり、著者の実験では 0.54~2.6 ppm ($10^\circ C$) であつた。したがつて吹込んだ O_3 をいかに有効に利用するかが O_3 酸化を成功させる 1 つのかぎとなる。 O_3 注入法には 2 種類ある。²⁷⁾ 1 つは塩素と同様に濃厚な O_3 水をつくり、多量の水に注入する。他の 1 つは散気式エアレーションと同様、底部に設置した散気板を通じて O_3 ガスを水中に放出させ、Mn 原水は上部から下部に通水する向流型気液接触装置の利用である。 O_3 利用効率をあげるためには水上に出た未反応の O_3 を回収して再び利用する方法がとられる。表-2-17 の実験結果では反応当初において未反応の O_3 は有効に利用された O_3 の 47% と 94% であつた。

4-2-4 要 約

O_3 酸化による除マンガンは有望な除マンガン法と考えられる。特に NH_3-N の存在下では有望である。また反応で生じた $MnO(OH)_2$ が O_3 酸化の触媒として有効に働くので汚泥返送式接触沈殿方式をとることが望ましい。

第 5 節 改良接触ろ過法の実施設への応用

5-1 京都市淀浄水場の除マンガン処理への応用

5-1-1 淀浄水場旧浄水施設はスプレー式エアレーション→急速ろ過→塩素滅菌の処理方式であつたが、配水池で 0.3 ppm 程度の Mn を含みこれが給水されていた。その結果、

昭和33年8月頃から淀地区の給水栓から黒色のマンガン酸化物が多量に流出し多くの苦情が出た。現地調査の結果、配水管に使用したエタニットパイプの内側に多量の $MnO(OH)_2$ が付着しており、流量変化のショックで剝離され流出したものと判断された。

エタニットパイプ自体はアルカリ性であり、pHの上昇と塩素注入の結果、配水管内の Mn^{++} が急速に酸化され、パイプの内面に付着するとともに、以後 $MnO(OH)_2$ の触媒作用と塩素の作用の結果、配水管内のちようど塩素を用いたMn砂の接触酸化作用と同様の現象が起こり、急速にMn酸化物が管内に蓄積された結果である。そこで早急に浄水場の施設を改善することになり、第3節の実験結果に基いて施設を改善した。以下5-1では改良除マンガン施設の概要と処理状況について述べる。

5-1-2 改良除マンガン施設の概要

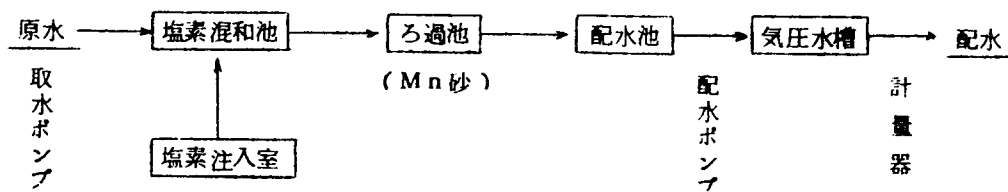
第3節の実験および計算結果から、淀浄水場除マンガン施設の改良基準としてつぎの基準を採用した。

Mn砂：砂層50cm，ろ過速度：100~150m/日

原水残留塩素：1.0~1.5ppm

改良施設のフローシートならびに概要を示せば図-2-(8)のようになっている。

図-2-(8) 淀浄水場改良除マンガン施設フローシート



計画処理能力：555m³/日

年間平均配水量：220m³/日(昭.34)，582m³/日(昭.39)

塩素混和池：容量3m³，混和方式 上下流式，

滞流時間 8分(ろ速100m/日の場合)

ろ過池

ろ過池の構造は普通の急速ろ過池と異なることはないが、集水管が塩素による損耗を受けないように塩化ビニール製の多孔管を用いた。

ろ過砂：Mn 砂，容量 2.7m^3 ，有効径 0.53，均等係数 1.38

ろ過面積： 5.46m^2

ろ過層の配列：上部より，水深 80 cm，Mn 砂層 50 cm，

砂利層 20 cm，底部は 150mm の塩化ビニール製多孔管集水管 9 本を備えている。

Mn 砂の製造は第 3 節 3-1 に述べたとおりである。改良施設の特長として塩素注入点をろ過以前に設け，Mn 酸化に必要な塩素と殺菌に必要な塩素とを同時に加え，後塩素注入を廃止している。

5-1-3 除マンガン成績

昭和 34 年 2 月 5 日，施設の改良工事が完成し，除マンガン処理を開始したが，以後の処理成績を表-2-19 に示す。

表-2-(19) 淀浄水場施設改良後の除マンガン成績

原水 pH 6.4~6.6 水温 16.0~17.0°C

月 日	原水 Mn ppm	原水塩素 ppm	ろ過水 Mn ppm	ろ過水塩素 ppm	ろ過速度 m/日	備 考
S.34.2.5	0.58	1.0	0.03	0.55	100	Mn 砂 40 cm
6	0.60	1.0	0.05	0.60	"	"
7	0.60	1.0	0.10	0.55	"	"
8	0.58	1.0	0.07	0.50	"	"
10	0.60	1.2	0.06	0.60	"	"
14	0.60	1.0	0.08	0.55	"	"
18	0.60	1.0	0.04	0.55	133	"
19	0.59	1.0	0.08	0.55	"	Mn 砂 50 cm
20	0.65	1.2	0.03	0.60	"	"
22	0.65	1.0	0.05	0.55	"	"
25	0.65	1.1	0.05	0.55	"	"
3.1	0.65	1.0	0.15	0.60	"	"
5	0.70	1.0	0.10	0.55	"	"
10	0.60	1.0	0.03	0.60	136	"
15	0.65	1.0	0.17	0.55	177	"
20	0.65	1.2	0.25	0.55	200	"
25	0.60	1.3	0.05	0.60	152	"
26	0.60	1.5	0.01	0.60	130	Mn 砂表層 10 cm 入れかえ
27	0.65	1.3	0.01	0.55	135	"

月 日	原水Mn ppm	原水塩素 ppm	ろ過水Mn ppm	ろ過水塩素 ppm	ろ過速度 m/日	備 考
S.34.3.30	0.80	1.5	0.01	0.50	100	Mn砂表層10cm入れかえ
4. 3	0.65	1.5	0.00	0.60	135	"
6	0.60	1.3	0.00	0.55	121	"
10	0.60	1.3	0.00	0.55	174	"
14	0.65	1.2	0.00	0.55	117	"
20	0.70	1.5	0.00	0.60	110	Mn砂 50cm
25	0.60	1.5	0.00	0.70	130	"
30	0.60	1.4	0.00	0.60	117	"
5. 5	0.68	1.2	0.00	0.60	136	"
15	0.65	1.2	0.00	0.50	113	"
31	0.65	1.4	0.00	0.60	120	"
6.15	0.60	1.5	0.00	0.60	130	"
30	0.63	1.6	0.00	0.75	135	"
7.15	0.50	1.4	0.00	0.55	135	"
30	0.63	1.4	0.00	0.70	133	"
8.15	0.45	1.6	0.00	0.80	135	"
9.15	0.68	1.6	0.00	0.75	146	"
10.15	0.70	1.5	0.00	0.70	135	"
11.15	0.60	1.5	0.00	0.60	101	"
12.15	0.60	1.7	0.00	0.70	109	"
35.1.15	0.75	1.4	0.00	0.55	112	"
2.15	0.65	1.4	0.00	0.55	116	"
3.15	0.63	1.3	0.00	0.50	116	"
4.15	0.65	1.3	0.00	0.60	132	"
5.15	0.60	1.4	0.00	0.55	136	"
6.15	0.73	1.4	0.00	0.65	106	"
7.15	0.70	1.4	0.00	0.70	145	"
8.15	0.55	1.4	0.00	0.80	158	"
9.15	0.80	1.3	0.00	0.65	132	"

製造当初のMn砂は3-2-2で述べたようにろ水にMn 0.1 ppm 検出するまでに70mg Mn/Mn砂1 β の除マンガン能力を有しているに過ぎず、Mn砂層も計画より10cm 低く40cm としたので、ろ過水には0.03~0.10 ppm 程度のMnが除去されずに残っている。もつとも原水の塩素濃度も1.0 ppm であり、やや低い濃度であることもその原因の1つである。そこでMn砂を補い砂層50cm したが、給水の都合上、ろ速を135m/日 にあげた

ことなどにより、なおろ過水に多少のMnの検出をみた。結局、そのままろ過を続けてろ床でMn砂の $MnO(OH)_2$ 被覆度を増し、自然に式-(2.49)における S_0 の増加を待てばこの操作条件においても0.00 ppmまでのMn除去が達成できることは明らかであるが、その時期を早めるため、3月26日に表層10 cmを $MnO(OH)_2$ 被覆度の多い除マンガン能力の高いMn砂(実験に使用したもの、および、以前に使用して自然に $MnO(OH)_2$ の付着した旧ろ砂など)に入れかえ、なお塩素濃度を1.2~1.5 ppmに増大したところ、除マンガン能力は増大し、ろ過水のMnは0.00 ppmとなつた。以後の成績はろ過速度200 m/日まで増大してもMnは0.00 ppmまで除去され現在におよんでいる。最近(昭和40年)Mn砂の入れかえを行なつたところろ過水に少量のMnの漏出をみたという報告を受けた、詳しい実情は調査していないが、入れかえたMn砂(昭35年に製造しておいたもの)の除マンガン能力が旧Mn砂に比べて遙かに低いことが最大の原因と考えられる。

なお、 $MnO(OH)_2$ の蓄積によるろ床内でのろ過水頭の増加は比較的少なく、原水中の濁質による閉塞とをあわせて、ろ過持続時間は70~100時間もあり、1週間に1度洗浄する程度である。洗浄圧力は2~4 Kg/cm²、洗浄速度は25 cm/分、洗浄時間は7~8分であり、洗浄排水中には微細な $MnO(OH)_2$ 粒子が多量に存在しいわゆる黒い水となつている。なお、淀浄水場の浄水操作は早朝から夜10時頃までであり、深夜は運転を中止している。

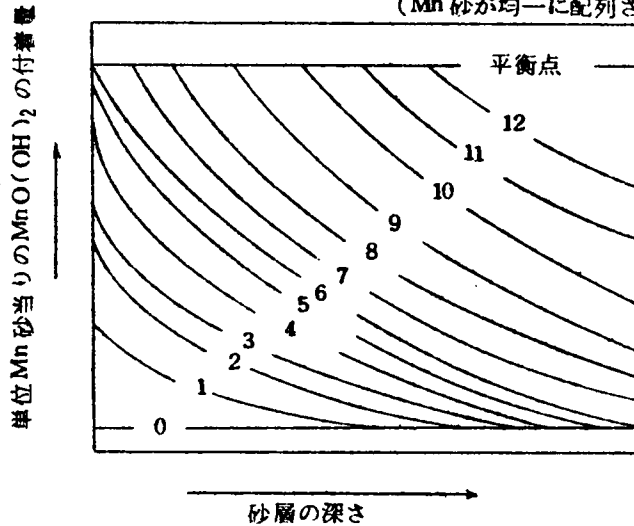
5-1-4 ろ層のMn砂の状態

人工的に製造した当初のMn砂は薄褐色で $MnO(OH)_2$ 付着度が低く、除マンガン能力も小さいが、除マンガン操作の継続とともに次第に $MnO(OH)_2$ 付着度が増し、除マンガン能力もまた増大してくる。その状態を総括すれば、図-2-19)の模式図のようになる。すなわち、まず表層の $MnO(OH)_2$ 付着量が増し、次第に内部にまでおよんでくるが、逆洗によつて微細な $MnO(OH)_2$ 粒子が排出されるので表層の $MnO(OH)_2$ 量は平衡状態に達し、つぎには内部の層の $MnO(OH)_2$ 蓄積量が増しこの層も平衡状態に達すると、最後に下層におよんでくる。しかしながら、上層での除マンガン能力が増加し、その部分で完全にMnが除去されてしまうと、下層は平衡に達するに至らずそのままの状態を保持する。またろ層のMn砂の配列は逆洗によつて比重の小さいものから順に上層から下層に配列されるので平衡状態に達した場合でも、その除マンガン能力は層によつて異なってくる。つぎに観察結果を表-2-20)に示す。

表-2-20)は除マンガン処理開始以後、現在に至るまでのMn砂の状態の変化を示したもので、資料が少ないが、日数の経過とともに砂に対する $MnO(OH)_2$ 付着量が増していること

図-2-(9) ろ層におけるMn砂の状態の変化

(Mn砂が均一に配列された場合の模式図)



がわかる。除マンガン能力もまた、当初70mg Mn/Mn砂1ℓであつたものが1年4ヶ月後には2,670mg Mn/Mn砂1ℓと約38倍に増加している。

表-2-21は1年4ヶ月経過後におけるろ層のMn砂の配列をしらべたもので、表層(0~3cm)には微細な砂粒子を核とした $MnO(OH)_2$ 粒よりなり平均粒径は1.12mmで粒径は最も大きく、比重は最も小さい。内部に入る程Mn粒の径は小さくなりその量も減少し逆にMn砂の量が多くなっている。付着 $MnO(OH)_2$ の比重を測定すれば1.14であり、砂自体の比重は2.63であつた。すなわち、上層は比重の軽いしかも粒径の大きいMn粒よりなり、下部は比重の大きいしかも粒径の小さいMn砂となつている。これは逆洗によつて比重の軽いものが上層に、比重の重いものが下層に集まつたからである。

したがつて粒径からみれば図-2-10のように逆配列となつている。ここでMn粒といつたのは微細な砂片を核として形成された $MnO(OH)_2$ よりなる球体であり、大きいものは1.4mm位の直径を待ち、やや粘着性を有し、押えれば容易に粉碎され $MnO(OH)_2$ の細い粒子となる。

またMn砂は主体は砂であり、その表面に薄く $MnO(OH)_2$ で覆われたものを指す。

表-2-(20) 淀浄水場におけるMn砂の状態変化

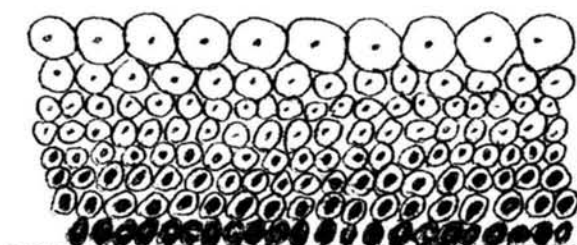
経過日数	採砂箇所	粒 径	MnO(OH) ₂ 付着量 (mg Mn/Mn砂1ℓ)	除マンガン能力 (mg Mn/Mn砂1ℓ)	外 観
0	全 層	有効径0.53mm 均等係数1.37	280	70	非常に角の多い山砂 全体に薄くMnO(OH) ₂ が付着し、薄褐色
49	表 層	—	4,202	—	全体として非常に黒く、1部にMnO(OH) ₂ 粒子が 混っている。
49	中 層 20cm	—	1,898	—	—
98	表 層	—	8,625	—	—
198	表 層	—	66,500	—	—
1年4ヶ月後	全 層	0.63~1.12mm	—	2,670	上層黒褐色粒径の大きいMn(OH) ₂ 粒,下部に至る程 褐色を帯び最下部は暗褐色のMn砂となる。
5年1ヶ月後	全 層	—	117,000**	—	—

• ろ水にMn0.1ppm検出までの除マンガン能力

•• 文献(28)より概算した値

表-2-(21) 1年4ヶ月経過後のMn砂のろ層配列

砂層の深さ c m	平均粒径 m m	沈降速度 cm/sec	比 重	M n 砂 の 状 態
0~3	1.12	4.35	1.14	中心に微細な砂片を移とした大きなMn粒よりなる。
3~15	0.84	6.67		表層に比して幾分細かいMn粒よりなる。
15~35	0.82	12.50		マンガン粒・マンガン砂の混合
35~50	0.63	12.50	2.63	マンガン砂



白丸○：MnO(OH)₂粒

黒丸○：砂（Mn砂）

図-2-(10) ろ層のMn砂の配列

5-1-5 要 約

淀浄水場除マンガン施設改良の要点は、(1)前塩素注入、(2)ろ材をMn砂とした、(3)後塩素処理の廃止、などである。当初はMn砂の除マンガン能力が低く1部Mnの漏出をみたがろ過継続とともに除マンガン能力が増大し、以後現在に至るまで障害なしに除マンガンに成功している。ろ床のMn砂の配列は上層に比重の小さい、しかも粒径の大きいMnO(OH)₂粒があり、下層に至ると比重が大きい粒径の小さいMn砂となっており、粒径からみれば逆の配列とな

っている。洗浄回数は1週間に1度程度でろ床の $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 量は大体平衡に保たれている。

5-2 本法による各地の除マンガン施設

淀浄水場においてMn砂による除マンガンの成功して以来、各地で同法による除マンガンの法が普及してきた。著者の知る限りでは、高松市、八尾市、桜井市、岡崎市、郡山市、埼玉市南水道、三菱電機、伊丹工場、サツボロビール茨木工場、タカラビール京都工場などであり、多くの水処理メーカーが同法を採用している。桜井市、三菱電機伊丹工場を除いて現地調査を行っていないので詳しい実情は明らかではないが、八尾市については川村氏の報告²⁹⁾があり、埼玉県南水道については水道協会の資料マンガンの除去法³⁰⁾によつて紹介されている。また三菱電機伊丹工場の処理例についても高井氏らによつて報告されている。³¹⁾

三菱電機伊丹工場の場合は原水は鉄3.3ppm, Mn 0.80ppm, $\text{NH}_3\text{-N}$ 4.0ppmを含む地下水であり、4-1に記したような典型的な複雑な原水に属し、塩素注入→鉄の酸化→BP塩素処理→凝集沈殿→砂ろ過(除鉄)→Mn砂ろ過(除マンガン)→脱塩素によつて $\text{NH}_3\text{-N}$, Fe, Mnの完全除去に成功している。

桜井市の実例について少し詳しく記すとつぎのようである。

桜井市大三輪浄水場除鉄、除マンガン施設

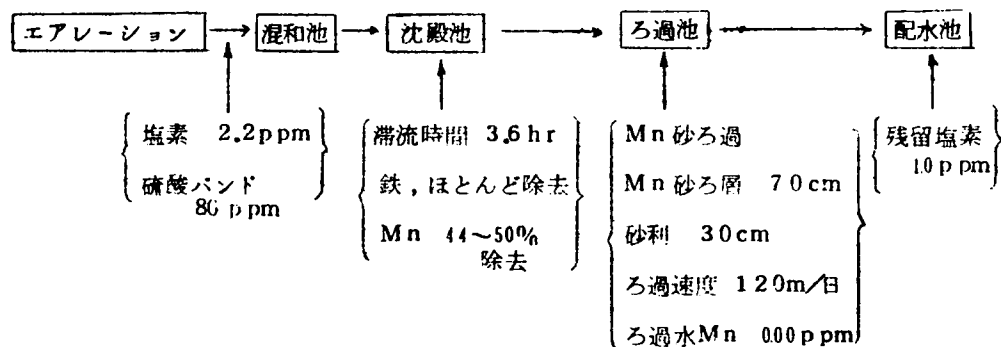
計画 1日最大給水量: $1,458\text{m}^3/\text{日}$

原水: 地下水(深井戸 150m)

水質、昭和34年2月25日試験当時, pH 6.9 Fe 3.7ppm, Mn 0.73ppm, $\text{NH}_3\text{-N}$ 0.11ppm程度を含む, 37年6月29日の調査では, Fe 0.94ppm, Mn 0.4ppm となっている。

処理施設 フローシート: 図-2-11)

図-2-11) 桜井市大三輪浄水場、処理施設フローシート



昭和35年10月、エアレーション→凝集沈殿→急速砂ろ過→塩素滅菌の施設で浄水操作を開始したが、マンガンの除去が不完全で塩素滅菌機その他にMn酸化物が付着してトラブルがあつたので、図-2-111のような(除鉄)除マンガン法に改良し、昭和38年6月より除マンガン処理を開始している。この処理において、硫酸バンドの使用量は多いが完全な除鉄、除マンガンに成功している。同市の地下水は硬度120ppm、珪酸51ppm、アルカリ度100~160ppm程度で硬度は高いが、施設の改良以来水質のトラブルは解消している。

とにかく接触ろ過法による除マンガン法においてはMnが0.00ppmまで除去できることが特長であり、鉄やアンモニアの共存する場合においても完全な除鉄、除マンガンに成功している。

第6節 接触沈殿法によるマンガンの除去

6-1 基本原理

6-1-1 概 説

第5節までには、接触ろ過法による除マンガン法について述べてきたが、この原理は凝集沈殿池でも応用できる。特に大量の鉄が共存している場合に、前処理として除鉄のために設けられた凝集沈殿池においてMnの除去も同時に行なうことができれば、後の接触ろ過法による除マンガン処理を省略することも可能であり、処理を大巾に簡略化することができる。

沈殿池におけるMn除去の基本原理は、 Mn^{++} を酸化して不溶性のマンガン酸化物として沈殿除去することであるが、 Mn^{++} の直接酸化には $KMnO_4$ 、 ClO_2 や O_3 あるいは Cl_2 と紫外線照射法³²⁾などの比較高価な酸化剤や設備を必要とする。しかしながら Mn^{++} 酸化によつて生じた $MnO(OH)_2$ 汚泥の接触酸化作用を積極的に利用することにより、比較的容易に沈殿池内での Mn^{++} 酸化を行なわすことが可能となる。本節は $MnO(OH)_2$ の接触酸化を利用した凝集沈殿池での除マンガン法について述べようとするものであり、沈殿汚泥の返送などもこの接触式凝集沈殿池面を利用することによりその目的は達成させられる。

6-1-2 除去の原理

除去の原理は接触ろ過法と全く同様である。そのメカニズムを具体的に示すと、① $MnO(OH)_2$ 汚泥とMnを含む原水とをよく混合させる。この場合の反応は2-2-1の式-(2.28)に示す反応であつて水中の Mn^{++} は $MnO(OH)_2$ 汚泥により吸着酸化される。すなわち、Mn砂に相当するのが $MnO(OH)_2$ 汚泥である。

②同時に塩素あるいはその他の酸化剤を加えることにより、除マンガン機能を失つた $MnO(OH)_2$

汚泥 (MnO_2MnO となつてゐる) を酸化させれば、汚泥の除マンガン能力は回復する。この反応は式-(2.30)に相当する。原水中にあらかじめ塩素、その他の酸化剤を加えることにより、①、②の反応を同時に行なわせることができる。

③つぎに $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 汚泥と水との分離および分離された汚泥を再利用するための汚泥返送であるが、汚泥と水との混合、かく拌、分離などの一連の操作は濁度除去を目的とする接触式凝集沈殿装置と同様に行なえばよいのであつて濁度除去とはメカニズムが異なるが全く同様の装置を利用できる。

ここで酸化剤は主として塩素を用いることを考えているが、第4節4-2で述べた様に O_3 を酸化剤とする場合においても $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 汚泥の存在は Mn^{++} 酸化に顕著な触媒効果を示すから、この処理方式を積極的に利用すべきである。

6-1-3 連続流入式汚泥接触装置での除マンガン速度解析

6-1-2で述べたように本法による除マンガン反応は固体 ($\text{MnO}(\text{OH})_2$ 汚泥) と液体 (Mn^{++} または Cl_2 , O_3) との接触酸化反応であるが、2-3で考察したように表面化学反応律速として考えていくと、 Mn^{++} の $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 汚泥粒子への吸着(蓄積)速度 $\frac{dS}{dt}$ は2-3-2の式-(2.42)と全く同様に式-(2.59)であらわされる。

$$\frac{dS}{dt} = \frac{K_1 K_3 M (\text{O}_x) S'_0}{K_1 M + K_2 (\text{H}^+)^2 + K_3 (\text{O}_x)} \quad \dots\dots\dots (2.59)$$

ここで S'_0 は反応そう内での単位体積中の $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 汚泥粒子の全除マンガン能力をあらわしており、式-(2.42)の S_0 に相当するもので粒子数、粒子の表面積などが関係する。

一方、反応そうが完全混合そうとなるとすれば、そう内の Mn^{++} 濃度変化 dM/dt は式-(2.60)であらわされる。

$$-V \frac{dM}{dt} = Q(M_0 - M) - V \frac{dS}{dt} \quad \dots\dots\dots (2.60)$$

ここで M_0 : 流入水の Mn^{++} 濃度, M : そう内および流出水の Mn^{++} 濃度

Q : 流入量, V : 反応そうの容量

$dM/dt = 0$ としたとき、式-(2.59)と(2.60)より式-(2.61)が成り立つ。

$$\frac{Q}{V} (M_0 - M) = \frac{dS}{dt}$$

$$\frac{Q}{V} (M_0 - M) = \frac{K_1 K_3 M (O_x) S_0'}{K_1 M + K_2 (H^+)^2 + K_3 (O_x)} \quad \dots\dots\dots (2.61)$$

式-(2.61)よりMについて解けば $M \geq 0$ だから式-(2.62)となる。

$$\begin{aligned} M = & \frac{1}{2K_1} \left\{ K_1 M_0 - K_1 K_3 (O_x) S_0' T - K_2 (H^+)^2 + K_3 (O_x) \right. \\ & + [K_1^2 K_3^2 (O_x)^2 S_0'^2 T^2 + K_2^2 (H^+)^4 + K_3^2 (O_x)^2 + 2K_2 (H^+)^2 K_3 (O_x) \\ & + K_1^2 M_0^2 + 2(K_1 K_2 K_3 (H^+)^2 (O_x) S_0' T + K_1 K_3^2 (O_x)^2 S_0' T) \\ & \left. + 2(K_1 K_2 (H^+)^2 + K_1 K_3 (O_x)) M_0 - 2(K_1^2 K_3 (O_x) S_0' T M_0) \right\}^{\frac{1}{2}} \\ & \dots\dots\dots (2.62) \end{aligned}$$

ここで、 $T=V/Q$ 公称滞流時間、

式-(2.62)は反応そうが定常状態、完全混合そうとして解いた式であり、式中 (O_x) 、 S_0' 、 T 、 (H^+) 、 M_0 および K_1 、 K_2 、 K_3 の値が定まれば、流出水の Mn^{++} 濃度M値を計算により求めることができる。 K_1 、 K_2 、 K_3 の値は3-6-1で求めた値がそのまま適用できる。

6-1-4 含水2酸化マンガン汚泥の生成

最初に $MnO(OH)_2$ 汚泥を得るためには式-(2.55)の反応を利用する。 Mn^{++} と $KMnO_4$ との反応によつて生じる $MnO(OH)_2$ 粒子の大きさは沈殿の最初に生成するコロイド粒子の数に関係し、その数の少ない程最終的に大きな粒子となる。この関係はWeimarnによつて式-(2.63)の法則で示されている。³³⁾

$$Vel = K(N-Sol)/Sol \quad \dots\dots\dots (2.63)$$

ここで Vel : 反応初期の沈殿粒子の生成速度

N：両試薬の添加により瞬間的に生じる物質の全量

Sol：溶解度， K：定数

また $(N - Sol)$ は沈殿初期の瞬間の過飽和度であり，溶液より沈殿粒子が生成されるポテンシャルであつて凝縮抵抗に関係する。いま $(N - Sol)/Sol$ を小さくすればする程，沈殿粒子を生成する初速度は小さくなるので最初に生成するコロイド粒子の数は少なくなり，その結果沈殿粒子は大きくなる。このようにして沈殿粒子の大きさは溶液の濃度と逆の関係があるので，沈降性のよい大きな粒子をつくるためにはできるだけ溶液の濃度を低くすればよい。接触沈殿による除マンガンにおいては $MnO(OH)_2$ の沈降分離も非常に重要な問題であるので，このようにして沈降性の良い沈泥を得ることが重要である。幸いにして，除マンガン反応は ppm オーダーのきわめて低い濃度の反応であるから比較的粒子の大きい汚泥が得られやすい。

6-2 実験研究

6-2-1 Jar Testerによる実験

減圧ろ過で十分脱水した $MnO(OH)_2$ 汚泥を 1ℓ のビーカーに入れ Mn^{++} を加えて実験を行なつた結果の 1 例を表-2-22 に示す。

表-2-22 Jar Test による除マンガン

実験番号	1	2	3	4	5	6
$MnO(OH)_2$ 汚泥量 ppm	250	500	1,000	2,000	5,000	10,000
未処理水 Mn ppm	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
処理水 Mn ppm	0.1	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03

実験に使用した Mn は $MnSO_4$ で pH は 7.0，Jar Test のかく拌条件は緩速かく拌 3 分，急速かく拌 10 分であり，処理水は 30 分静置後の上澄水をろ紙でこしたろ液である。この結果 $MnO(OH)_2$ 汚泥の接触酸化作用によつて処理水の Mn は 0.1 ppm 以下となっている。

また $MnO(OH)_2$ 汚泥は鉄の除去にも効果があり，化学分析において微量の鉄の分離に利

用されているくらいであるから，当然鉄の除去にも有効に作用すると考えられる。 Mn^{++} と Fe^{+++} とが共存する場合の実験結果は表-2-23のごとくである。

表-2-23 Mn および Fe を含む場合のJar Test

$MnO(OH)_2$ 汚泥量1,000ppm pH7.0

実験番号	7	8	9	10	11
未処理水 Mn ppm	5.0	0.0	1.0	5.0	1.0
未処理水 Fe ppm	0.0	5.0	5.0	5.0	10.0
処理水 Mn ppm	0.01	0.00	0.01	0.03	0.38
処理水 Fe ppm	0.00	0.02	0.02	0.03	0.02

加えた $MnO(OH)_2$ 汚泥は1,000ppm，pHは7.0，Jar Testの条件は表-2-22の場合と同じであり， Fe は $FeSO_4$ を使用した。この結果， $MnO(OH)_2$ 汚泥は Mn のみならず，共存する Fe も除去することが実証された。しかしながらNo11の実験より明らかなように鉄の含有量が多いときには Mn 除去能力が低下することに注目せねばならない。

つぎに $MnO(OH)_2$ 汚泥の除マンガン能力を定量的に測定するため， $105^{\circ}C$ ，2時間乾燥させた $MnO(OH)_2$ 汚泥500mgを採り1ℓのビーカーに入れ Mn^{++} を滴下したところ総計約50mgの Mn^{++} が酸化除去された。理論的には500mgの $MnO(OH)_2$ 汚泥は262mgの Mn 除去能力を有するが実測値は理論値の約1/5である。これは Mn^{++} 除去が $MnO(OH)_2$ 粒子の表面のみで行なわれるためであると解せられる。

以上の実験は $MnO(OH)_2$ 接触酸化作用すなわち，式-(2.28)にもとづく実験であるが，酸化剤を加えて式-(2.30)の反応を同時に行なわしめるときには $MnO(OH)_2$ 汚泥はいつまでも除マンガン能力を失わない。すなわち，前述の500mgの汚泥は50mgの Mn^{++} を除去する能力を有しているのに対し，同時に塩素を加えた場合には除マンガン能力は増大し，50mgの Mn 除去の後も処理水の Mn は0.05ppm以下となっている。この場合，消費された塩素は約65mgであつて，式-(2.57)による計算値とほぼ一致している。

6-2-2 含水2酸化マンガン汚泥の分離

$MnO(OH)_2$ 粒子が細かくコロイド状となるときには沈殿効果が悪いので，凝集剤の添加が必要である。この際， Fe の水和酸化物の存在は $MnO(OH)_2$ の沈殿を助ける。多くの地

下水においてFeはMnより遙かに多量存在するから $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 汚泥のとの共沈はさらに好都合である。しかしながら多量の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を含む $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 汚泥の除マンガン能力は低下するからこの点からは制約を受ける。

また、 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 粒子は負に帯電しているので凝集剤としては硫酸バンドや硫酸第2鉄などの陽イオン凝集剤の添加が有効で高分子凝集剤の添加はさらに有効に働く。

実験では500ppmの $\text{MnO}(\text{OH})_2$ コロイド粒子に対し、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 50ppm、 Na_2CO_3 35ppm、あるいは $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 30ppm、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 10ppmと Na_2CO_3 30ppmを加えて良い結果を得た。この粒子の沈降速度は20°Cで0.5~2.0cm/秒 平均1.3cm/秒であつた。しかしながら、 Mn^{++} と $\text{MnO}(\text{OH})_2$ との反応生成物である MnO_2 ・ MnO の帯電性については明らかでなく、凝集効果においても相違があるかどうかは不明である。

こうして凝集剤の添加により沈降性のよくなつた $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 汚泥を繰返し使用すると、凝集剤濃度が次第に凝結価（凝集に必要な最小量）以下となつて $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 汚泥の解膠作用が起こり、粒子が細かくなつて浮上する現象が認められる。したがつて常に $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ や $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ などの凝集剤の補給が必要である。

6-2-3 接触式凝集沈殿装置による除マンガン実験

Mn^{++} と $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 汚泥との接触作用を考えると、6-2-1で述べたように汚泥接触式凝集沈殿装置が必要である。この種の装置には汚泥循環型と汚泥層を下から上へ通過しその間に接触ろ過を行なう汚泥ブランケット型あるいはその中間型がある。本来の除マンガン作用は Mn^{++} と $\text{MnO}(\text{OH})_2$ との接触酸化反応であるが、反応終了後の $\text{MnO}(\text{OH})_2$ のフロツクを破壊させないため、なるべく汚泥の激しい流動をさけることが好ましいと考えられたので、図-2-112のような上向流式凝集沈殿装置を実験に用いた。 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ の汚泥層を常に浮遊の状態に保ち原水と汚泥との接触効果をよくするため、原水を間けつ的に流入させるパルセータ方式を採つた。図-2-112の装置の下部より間けつ的に原水を流入させ脈動する汚泥層を通過させることにより反応を完結させ、上部より処理水を取り出す。沈降円筒の高さが150cm程度であつたので汚泥の分離がやや不十分で1部フロツクのキャリーオーバーがみられたが、これは砂層10cm、ろ過速度100m/日の急速ろ過によつて取り除いた。

実験結果を表-2-24、25に示す。

表-2-24は原水に塩素を加えない場合で式-(2.28)の反応が主体である。その結果、接触時間10~20分程度において5.0ppmのMnを0.02~0.1ppm程度にまで除去できた。

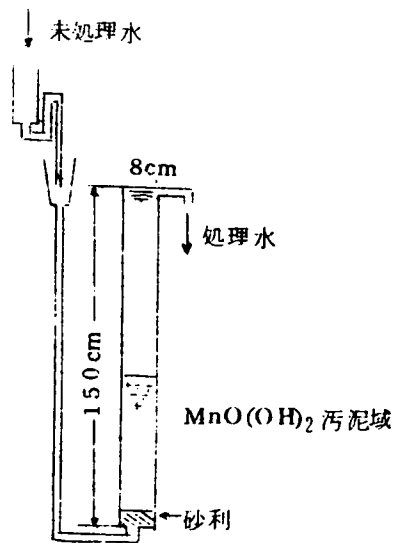


図-2-(12) 接触沈殿装置

表-2-24 接触沈殿による除マンガ
(塩素を加えない場合)

実験番号		1	2	3	4	5
上昇速度 m/hr		1.9	8.3	4.2	2.9	2.8
1回の流入容量 ml		40	40	50	50	12
含水2酸化マンガ汚泥域 cm		33~36	120~130	50~80	40~70	70~90
原水	pH	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	Mn	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
処理水	Mn	0.05	0.10	0.02	0.03	0.03
	濁度	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	色度	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

しかし、接触効果が悪いと除マンガン成績は低下する。実際の接触沈殿装置では水深も3~7m程度あり、汚泥層もこの実験装置に比較して相当厚くとれるので、接触効果もさらに向上することが見込まれ、汚泥の分離も好都合にいくものと考えられる。また連続的に処理を行なう場合には適量の凝集剤の補給がないと汚泥は解膠作用のために分散、浮上することがある。

表-2-(25)は塩素を加え再生反応も同時に行なわせた場合で、凝集剤として硫酸バンドを加え、アルカリ度調整のために炭酸ソーダをも加えている。この場合、原水のMn 1.0ppm程度であり、塩素注入量は1.3~1.8ppmである。実験結果をみると、Mnは0.1ppm以下まで除去されている。最初のうちは $MnO(OH)_2$ 汚泥の凝集効果が悪く、上澄処理水の濁度・色度が高いが、凝集剤を加えるにつれて次第に凝集効果がよくなり、No.1以後では濁度、色度とも0.1ppm以下となつている。No.6の実験は除鉄を含めたものであるが6.0ppmの鉄が0.03ppmまで除去されている。

表-2-(25) 接触沈殿による除マンガン

(塩素を加えた場合)

実験番号		1	2	3	4	5	6
上昇速度 m/hr		1.3	1.4	1.4	1.6	1.4	1.5
含水2酸化マンガン汚泥域 cm		33	34	33	30	32	22
硫酸バンド注入量 ppm		-	28	11.6	16.4	15.0	-
炭酸ソーダ注入量 ppm		-	-	10	20	5.0	-
原水	pH	6.8	6.8	6.8	7.0	6.6	6.4
	Mn ppm	1.0	1.0	1.1	1.2	1.1	1.1
	Fe ppm	-	-	-	-	-	6.0
	Cl ₂ ppm	1.8	1.2	1.3	1.5	1.3	6.0
処理水	Mn ppm	0.10	0.06	0.07	0.00	0.00	0.06
	Fe ppm	-	-	-	-	-	0.03
	Cl ₂ ppm	0.20	0.10	0.00	0.00	0.05	0.70
	濁度 ppm	3.0	2.0	1.0	1.0	0.1	0.1
	色度 ppm	7.0	5.0	2.0	0.1	0.1	0.1

6-3 考察と要約

6-3-1 MnO(OH)₂汚泥の凝集とMn除去の限界

MnO(OH)₂汚泥の凝集剤としてFe₂(SO₄)₃, Al₂(SO₄)₃, Ca(OH)₂ などが
あるが活性珪砂, セラチン, アルギン酸ソーダなどの添加はさらに有効であるといわれている³⁴⁾

一般に小さな粒子群の方が大きな粒子より溶解度が大きく, 直径0.01mm 以下の微細な
MnO(OH)₂ 粒子が存在すれば溶解度が増す。難溶性の塩類に関して粒子の大きさに関する
表面張力と溶解度との関係がFreudlichによって示されている。(式-(2.64)³³⁾)

$$RT/M \ln(Sr/S) = 2\sigma/dr \quad \dots\dots\dots (2.64)$$

ここで R: 気体定数, T: 絶対温度, M: 分子量,

Sr: 半径 r なる微細粒子の溶解度,

S: 普通の粒子(0.01mm以上)の溶解度, σ: 表面張力, d: 密度

したがって処理水中のMn量をさげるのには単に Mn^{++} の酸化のみならず生じた沈殿粒子をできるだけ大きくすることが必要である。接触ろ過法において Mn^{++} 量を0.00ppmとすることは比較的容易であるのに反し、接触沈殿法では表-2-21~24の実験結果が示すように0.00~0.1ppmまでの微量のMnが除去されずに残る場合の多いのはこうした粒子の大きさが関係しているものと考えられる。

6-3-2 実用化への問題

実用装置として高速接触沈殿装置を利用することが望ましい。

もつともこの装置は濁度除去の目的に開発されたものであるが、沈殿汚泥の再利用、原水と汚泥との接触ということにおいて共通点があり、その特長を生かすことができる。またこの種の装置の設計および維持管理について多くの技術的経験がたまっていることは好都合なことである。

運転初期の $MnO(OH)_2$ 汚泥の製造には $KMnO_4$ を使用し、相当量汚泥が蓄積された後塩素に切りかえ $MnO(OH)_2$ 汚泥の触媒効果を最大限に利用すればよい。また余剰 $MnO(OH)_2$ 汚泥の排出は通常の硫酸バンドによる汚泥の場合と同様に行なえばよい。しかしながら実用化に対して予期せざる問題もあると考えられる。

さらに規模を拡大した装置によつて実験を重ねることが必要である。

6-3-3 要 約

- (1) 接触ろ過法による除マンガン法は同じ原理を汚泥接触式沈殿池においても利用できる。
- (2) この場合、注入薬品は塩素以外に凝集剤を必要とするが鉄が共存する場合に鉄自体の除去のみならず凝集にも効果的に作用するものと考えられる。
- (3) 濁度除去の目的で開発された高速接触式凝集沈殿装置は、そのまま本節の方法による除マンガン装置として転用でき、その装置の設計および維持管理の経験を生かすことができる。
- (4) 本法による除マンガン法では微細な $MnO(OH)_2$ 汚泥の溶解度の関係から0.00ppmまでの除マンガンはやや困難であるが、0.02ppm程度までの除マンガンは期待できる。
- (5) $MnO(OH)_2$ 汚泥を利用することは単に接触除去の効果のみならず、原水の鉄、マンガンの変動にも緩衝的な役割を有し、したがって薬品の注入制御が割合に容易である。
- (6) 本法を利用すれば $KMnO_4$ 法などの強力な酸化剤によるMn直接酸化法に比べて大巾に薬品使用量をへらすことができる。
- (7) 実用化に対してはさらに規模を拡大した実験を重ねることも必要である。

第7節 接触酸化法とその他の除マンガン諸法との効率，経済性の比較

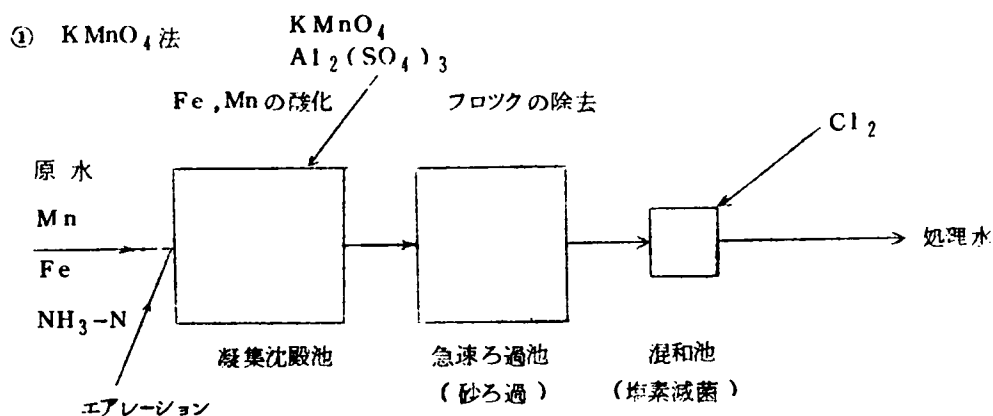
7-1 建設費，維持管理費

7-1-1 比較の対象となる処理法

比較の対象に選んだ主要な除マンガン法は，① KMnO_4 法による凝集沈殿法，②塩素酸化法，③オゾン酸化法，④石灰ソーダ法，⑤マンガンゼオライト法，⑥塩素を用いたマンガン砂による接触ろ過法，⑦ $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 汚泥による接触沈殿法，⑧マンガンバクテリア法などの生物処理法である。その他クロラミン法や金属封鎖剤の使用などがあるが，これらの方法はMn障害を減じることはできるとしてもMn自体を除去するものでないから比較の対象外とした。上記各処理法のフローシートを図-2-113に示す。なお，このなかには，②，③，⑦のように実施設での処理経験のないものもあるが，すべて基礎実験成果どおりの成績が得られるものとして以下の検討をすすめる。

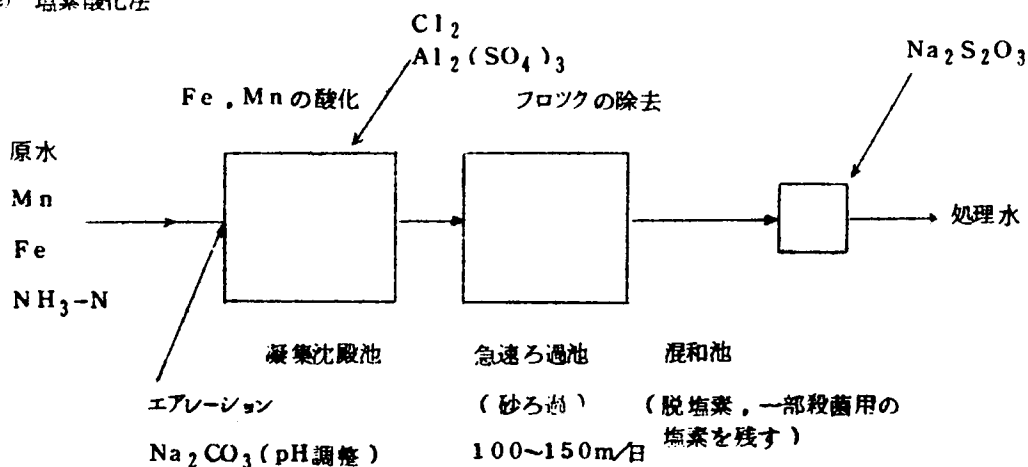
モデルケースとして原水は $\text{pH}7.0$ でMn，Fe， $\text{NH}_3\text{-N}$ を含むものとする。各処理法は図-2-113のフローシートに示す方法が決定的なものではないが一応代表的なものとする。鉄，マンガンを共存している場合にはいずれも凝集沈殿池とろ過池を有しており，鉄を含まない場合には⑤，⑥，⑧において沈殿池を省略することができる。なお処理水は飲料水として塩素滅菌水を対象にしている。

図-2-113 除マンガン各法のフローシート

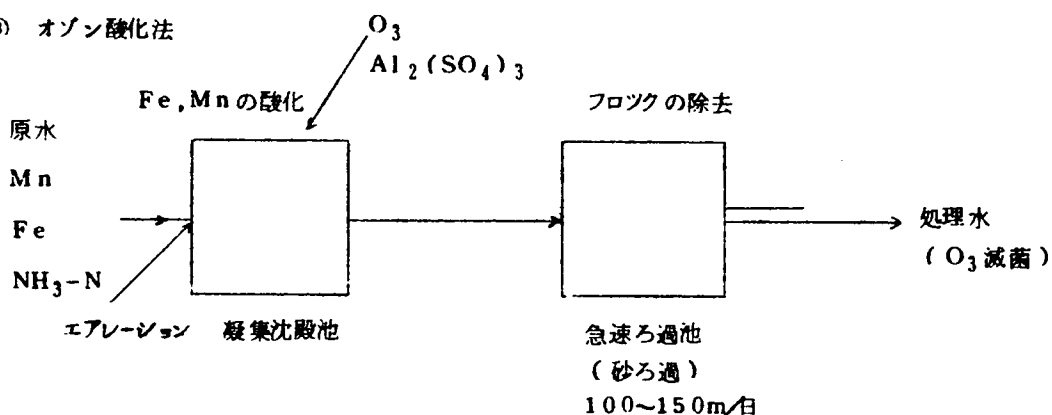


100~150m³/日

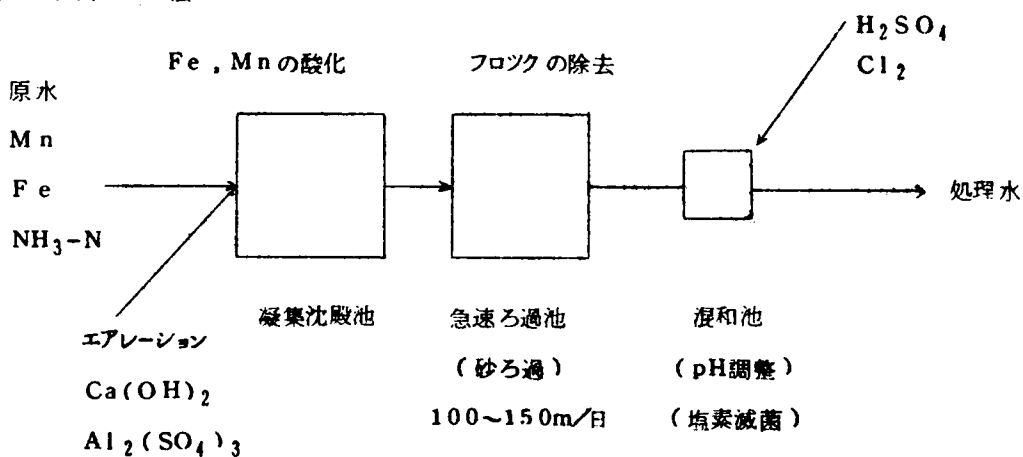
② 塩素酸化法



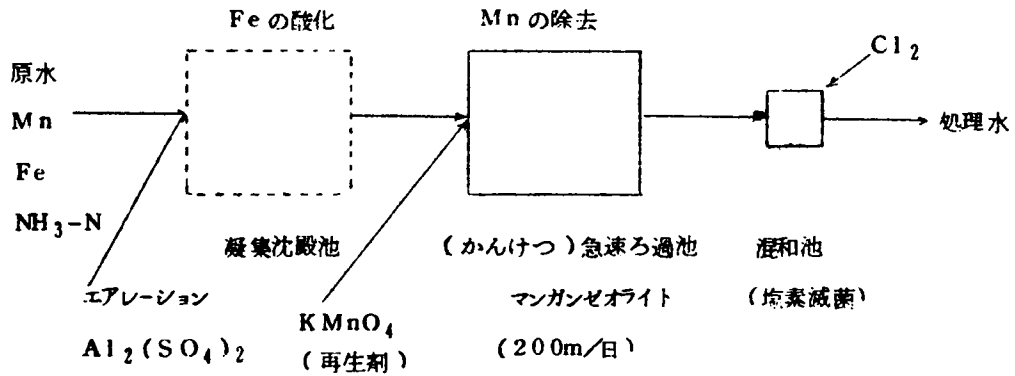
③ オゾン酸化法



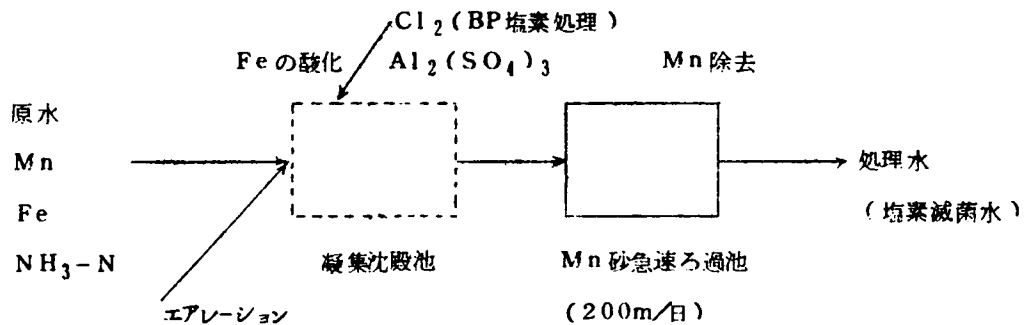
④ 石灰ソーダ法



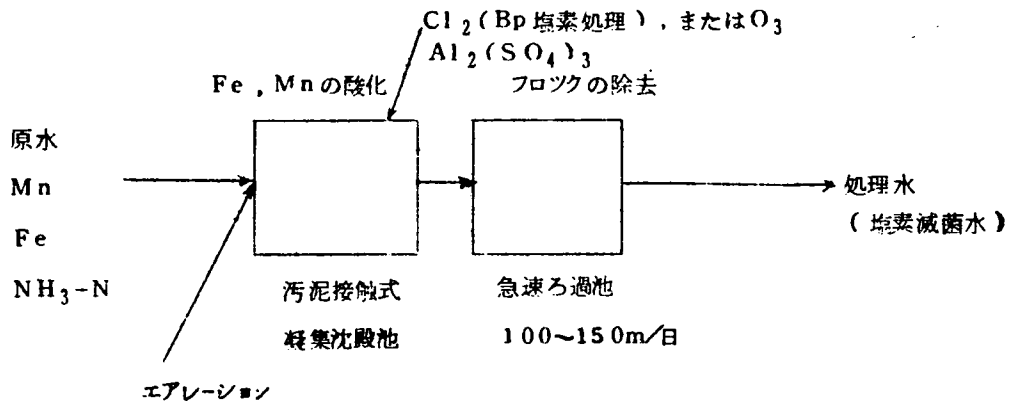
⑤ マンガンゼオライト法



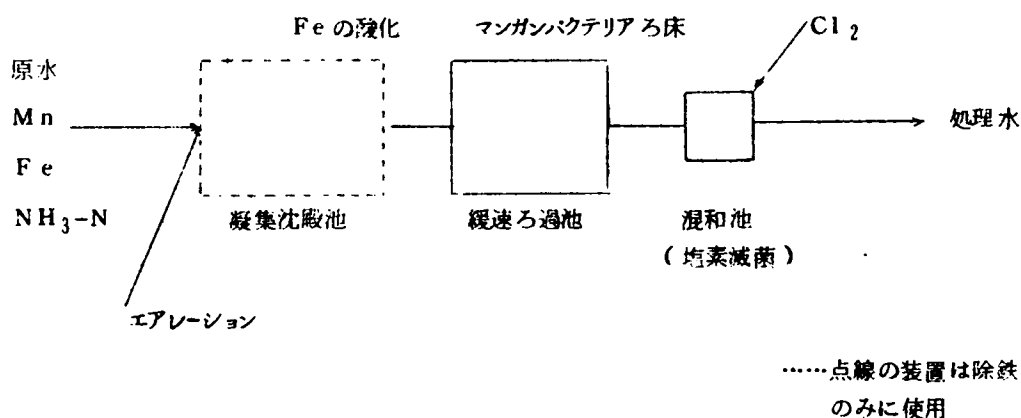
⑥ マンガン砂による接触ろ過法



⑦ MnO(OH)₂による接触沈殿法



⑧ マンガンバクテリア法



7-1-2 建設費

(1) 鉄、マンガンを含む場合

①～⑧までの処理法はいずれも凝集沈殿池とろ過池を有するのでこれらの建設費はほぼ同等とみてよい。ただ⑦では汚泥接触式凝集沈殿池を用いるのでいく分建設費が変わってくる。また⑧では緩速ろ過となつているので用地費がかさむ。その他付属設備として薬注施設やMn砂製造費などであるが、エアレーション設備および凝集剤注入設備は①～⑧まで共通と考えられるから結局、酸化剤の注入設備とMn砂および $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 汚泥の製造費などの比較に帰する。

KMnO_4 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ （脱塩素剤）や H_2SO_4 などは溶液として注入するから注入設備は比較的簡単であり、たいした費用とにならない。また、塩素注入装置は②、⑥、⑦において特に重要であるが③を除き①～⑧は塩素滅菌を考えているから同等とみなし得る。一方、 O_3 発生装置はやや高価であるが1日 O_3 1 Kg 当り約19万円程度とみてよい。またMn砂の加工費は KMnO_4 と MnCl_2 との薬品費および人件費であるが、淀浄水場の例では砂1 m^3 当り5000円程度である。 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 製造費については運転当初は KMnO_4 を用い、その際生じる汚泥を利用すればよいから製造費は考慮に入れなくてもよい。マンガネオライトの価格については現在正確な資料が不十分であるが、Mn砂に比して遙かに高価である。

こうしてみるとMnとFeとを同時に含む場合にはいずれの方法においても建設費は大差なく、③の O_3 の酸化、⑤のマンガネオライト法、⑧のマンガンバクテリア法でやや増加する。

(2) マンガンのみの場合

Mn のみの場合には、⑤のマンガンゼオライト法、⑥のマンガン砂法、⑧のマンガンバクテリア法において凝集沈殿池を省略することができる。したがって建設費は⑥のマンガン砂法が最も安く、⑧のマンガンバクテリア法や⑤のマンガンゼオライト法などがこれにつぐ。

7-1-3 維持管理費

(1) マンガンのみの場合

維持管理費の主体は薬品費（凝集剤、酸化剤）と人件費であるが、人件費についてはろ過処理のみでよい⑤、⑥および⑧が凝集沈殿池を持つ①～④と⑦より安く、⑤、⑥、⑧の中では操作の簡単な⑥、⑧が低くなる。

一方、薬品費は酸化剤と凝集剤とに分けて考えてみる。凝集剤は⑤、⑥、⑧では不要であり、①～④と⑦では同じ程度に必要である。

酸化剤については比較結果を表-2-76にまとめた。

表-2-76 マンガン酸化に必要な酸化剤の種類と費用

処理法	加えるべき酸化剤	Mn 1 g 酸化するのに必要な酸化剤の g 数	後処理	Mn 1 Kg 酸化するのに必要な薬品費 (円) *
① KMnO_4 法	KMnO_4 法	1.92		634
② 塩素酸化法	Cl_2	645 (必要量の5倍として計算)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 287g (脱塩素) ...	430
③ オゾン酸化法	O_3	1.75 (必要量 0.874g の約2倍として計算)		105 (電力費)
④ 石灰ソーダ法	$\text{Ca}(\text{OH})_2, \text{O}_2$	pH 9.0 以上、およびエアレーション	H_2SO_4 (pH 7.0 に調整)	少額
⑤ マンガンゼオライト法	KMnO_4	1.92	—	634
⑥ Mn 砂の接触ろ過法	Cl_2	1.29	—	52
⑦ $\text{MnO}(\text{OH})_2$ の接触沈殿法	Cl_2	1.29	—	52
⑧ マンガンバクテリア法または緑藻類を利用	O_2		—	0

* 工業用薬品費 ... 残留塩素を残す場合は少し安くなる。

表-2-例より明らかなように石灰ソーダ法については必要量が算出できないので正確な値は明らかでないが、少額である。所要酸化剤費は⑧⑥⑦④③②①⑤の順に増大している。

(2) 鉄を含む場合

鉄を含む場合には①～⑧まで共通してエアレーション経費が増大し、⑤⑥⑧において凝集費が加わる。

(3) $\text{NH}_3\text{-N}$ を含む場合

$\text{NH}_3\text{-N}$ を含む場合には塩素酸化においてBP処理が必要となるので塩素使用量が増大する。理論的にはBP点までに1ppm $\text{NH}_3\text{-N}$ に対し7.6ppmの塩素が必要である。したがって $\text{NH}_3\text{-N}$ がMn濃度の1.9倍(重量)以上ある場合には⑥、⑦の塩素費が①、⑤の KMnO_4 費を上回る計算となる。

7-2 各処理法のマンガン除去効率の比較

7-1で述べた8種類の除マンガン法のMn除去効率を比較してみる。これらの除マンガン法はいずれも処理水のMnを0.3ppmの水質基準値以下に抑えることを目標にしているが、処理法によつて除去成績に相当な変動がある。

最も安定した好成績を示すのは⑤、⑥の接触ろ過法であり、処理水Mnを0.00ppmまで除去することはきわめて容易である。淀浄水場をはじめ同法による各地の除マンガン成績はほとんど0.00ppmの値を示している。

酸化→凝集沈殿→砂ろ過の方式による①②③④⑦の方法では処理水Mnを0.00ppmまで除去することは困難であり、0.00～0.1ppm程度のMnが検出されている。たとえば、①の KMnO_4 法を採用している実施例³⁵⁾では、0.01～0.02 平均0.01ppmのMnが検出されている。③の O_3 酸化法では表-2-例の実験結果のように0.02ppm程度のMnが残り、④のpH調整エアレーション法ではpH10.3で0.02ppm以下のMnが認められている。³⁶⁾ また⑦の接触沈殿法では表-2-例に示すように成績の良い場合でも0.00～0.02ppm程度のMnが認められている。②の塩素直接酸化では Mn^{++} の完全な酸化は望めず①、③、④、⑦の方法より成績がすぐれるとは考えられない。北九州市の例では2.6ppmの過剰塩素処理により、沈殿池において0.07ppmのMnを0.02ppmまで除去している。³⁷⁾

しかしながら①、②、③、④、⑦のいずれの方法においても、長期間にわたり、除マンガン処理を行なっていると砂ろ過池において自然にろ過砂表面に $\text{MnO}(\text{OH})_2$ が付着され、⑥の

接触ろ過法の状態となつてくるので、除去成績が向上するものと考えられる。

⑧のマンガンバクテリア法では0.35 ppmのMnを0.02 ppm、あるいは0.05 ppmのMnを0.02 ppmまで除去し得た実例がある。³⁸⁾ また、表-2-14に示すように自然に付着したMn砂と緑藻類の同化作用による酸化作用とが作用し合つて0.6~0.8 ppmのMnを0.00 ppmまで除去した経験があり、条件の良い場合には相当の除マンガン成績が期待される。しかしながら、どの原水でも鉄・マンガンバクテリアや緑藻類が繁殖するとは限らず、また鉄・マンガンバクテリアの人工純粋培養法も確立されていない現状では、こうした生物処理法の人為的なコントロールは難しい。したがつて特殊な地域の処理法としてはすぐれた方法であるが、一般的な方法であるとはいひ難い。

7-3 接触酸化法における過マンガン酸カリと塩素との技術上の比較

ここで再生酸化剤として KMnO_4 と Cl_2 とを用いる場合の技術上の比較について2, 3述べておく。

接触ろ過法において塩素を用いる場合 KMnO_4 に比較してつぎのような利点がある。

- ① 塩素殺菌との関係もあり、上水処理では塩素の取りあつかいになれている。
- ② 砂層中の $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 蓄積量が少なくろ層の肥厚度が低い。
- ③ 注入過剰による障害が少ない。塩素では未反応部分は殺菌に利用される。
- ④ 連続操作が容易である。

②は KMnO_4 の場合では、原水中の Mn^{++} 以外に KMnO_4 よりくるMnがろ層中に蓄積されるので $\text{MnO}(\text{OH})_2$ の量が増す。理論的にみて KMnO_4 の場合には原水Mn 1分子を除去するごとに5/3分子の $\text{MnO}(\text{OH})_2$ がろ層に蓄積されるのに対し、塩素酸化では1分子の $\text{MnO}(\text{OH})_2$ が蓄積されるだけである。

③は KMnO_4 の場合未反応の KMnO_4 がろ過水に混じると赤色に着色し、水質障害となるが、塩素の場合には殺菌剤として逆に有用である。④は③と関係があり、 KMnO_4 では連続操作を困難にしている。もつとも最近になつて KMnO_4 による連続操作も開発されてきた。³⁹⁾

一方、接触沈殿法でも塩素は KMnO_4 に比してつぎの利点がある。

- ① 鉄が存在する場合には KMnO_4 では使用量が著しく増す。
- ② 注入過剰 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 生成量が少ない。
- ③ 注入過剰障害が少ない。

7-4 総合的な比較

以上の検討は、除マンガン諸法のおおよその経費および効率の比較および接触酸化法における KMnO_4 と Cl_2 との技術上の比較であるが、その結果をまとめると表-2-70のようになる。

建設費、維持管理費の推定に不十分なところがあり、処理効率にどの程度ウェイトをおくべきかなど種々議論の余地であるが、一応総合順位を推定すれば、Mnのみを含む場合には⑥のMn砂による接触ろ過法が最も有利になり、つづいて⑦の $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 汚泥による接触沈殿法となつている。総合経費の面からみればマンガンバクテリア法や緑藻類利用の生物処理法が最も有利となるが、7-2でも述べたように微生物の繁殖を人為的にコントロールすることは困難であるので、特殊な地域に限るものとして比較の対象外においた。表-2-70の結果では石灰ソーダ法が案外有利な方法となつている。しかしながらこの方法についてはわが国では実施例もなく、経験も乏しいので、今後を検討すべき問題を残している。 KMnO_4 法については実施経験のあることは強味であるが薬品費の高価なことが欠点である。

鉄が含まれている場合には⑤、⑥の接触ろ過法においても除鉄のために凝集沈殿池が必要であり、建設費が他の方法に近くなってくる。総合順位の推定では⑦の接触沈殿法が最も有利であり、つづいて⑥Mn砂の接触ろ過法、④石灰ソーダ法、となつている。これらのいずれの方法においても除鉄の酸化剤にはエアレーションを考慮し、高価な酸化剤はできるだけ使用しないようにした。もつとも珪酸の多いときにはエアレーションの代わりに塩素を使用しなければならない。⁴⁰⁾

$\text{NH}_3\text{-N}$ が存在する場合には塩素を酸化剤に用いている②、⑥、⑦の処理法においてBP塩素処理を必要とするので塩素費が増大する。7-1-3で述べたように $\text{NH}_3\text{-N}$ がMnの1.9倍以上あるときには塩素より KMnO_4 の方が有利となる。

結局Mnのみが存在する場合には本編の主題である接触ろ過法が最も有利であり、鉄が存在する場合には $\text{MnO}(\text{OH})_2$ を用いた接触沈殿法が有利となる。しかしながら $\text{NH}_3\text{-N}$ が多量に存在する場合には塩素を用いた接触酸化法は不利となり、pH調整、 O_3 、 KMnO_4 などの他の酸化法が有利となってくる。

表-2-2(四) 除マンガング諸法の総合的な比較

処 理 法	マンガン の み の 場 合				鉄 を 含 む 場 合				NH ₃ -N ₂ を含む場合	備 考
	建設費	維持管理費	処理水 Mn ppm	総合順位 (推定)	建設費	維持管理費	処理水 Fe, Mn ppm	総合順位 (推定)		
① KMnO ₄ 法	A + B	C + 12.2D	(0.00~0.02) 0.01	7	A+B+F	C+12.2D+G	Mn 0.01 Fe 0.00	6		
② 硫酸酸化法	A + B	C + 8.3D	0.02<	6	A+B+F	C+8.3D+G	Mn 0.02 Fe 0.00	5	BP処理 塩素費増大	長時間たてば Mn砂とする
③ オゾン酸化法	A + B + α	C + 2.0D	0.02>	5	A+B+α+F	C+2.0D+G	Mn 0.02 Fe 0.00	4		"
④ 石灰ソーダ法	A + B + F	C + E + G	0.02>	3	A+B+F	C + E + G	Mn 0.02 Fe 0.00	3		"
⑤ マンガンゼオライト法	B + β	12.2D	0.00	4	A+B+β+F	C + 12.2D+G	Mn 0.00 Fe 0.00	7		かんけつ処理
⑥ マンガン砂の接触ろ過法	B + γ	D	0.00	1	A+B+γ+F	C + D + G	Mn 0.00 Fe 0.00	2	BP処理 塩素費増大	
⑦ MnO(OH) ₂ の接触沈殿法	A' + B	C + D	(0.00~0.02) 0.01	2	A+B+F	C + D + G	Mn 0.01 Fe 0.00	1	BP処理 塩素費増大	"
⑧ マンガンバクテリア法または緑藻類利用	B'	0	(0.00~0.02) 0.01	(例外)	B+F	C + G	Mn 0.01 Fe 0.00	(例外)		特殊な地域に限る

・()内は平均値

表-2-2(四) 除マンガング諸法の総合的な比較 (記号の説明)

A: 凝集沈殿池建設費 A > A'
 A': 汚泥接触式高速沈殿池建設費
 B: 急速ろ過池建設費 B' > B
 B': 緩速ろ過池建設費
 α: O₃注入設備費 α, 1Kg/日.....19万円 A, B > α
 β: マンガンゼオライト購入費

7-5 接触酸化法によるマンガン除去と濁度除去

第2編の研究の最後にあたり、最近話題になつている浄水場に流入する微量のマンガン除去についてつけ加える。

都市下水や工場廃水の流入により河水川を原水としている大都市の浄水場にも0.02~0.2程度の微量のマンガンが流入するケースが多くなつてきた。たとえば淀川を原水とする大阪市や江戸川を原水とする東京都金町浄水場などがその例である。これら浄水場の処理施設は濁質除去を主体とした凝集沈殿・急速ろ過、あるいは緩速ろ過の設備であるが、濁質粒子などの浮遊物質の除去のみならず、微量のマンガン除去を行なうためには現有施設に接触酸化の機能をもたすことが必要である。そのためには(1)前塩素注入の強化、(2)ろ過砂にマンガン酸化物を付着させること、の2つの対策が必要となる。(1)は塩素注入設備の強化、(2)はろ床にMn塩と酸化剤(塩素、次亜塩素酸塩、過マンガン酸カリ)を交互に通し、少量の $MnO(OH)$ 、 $MnO(OH)_2$ を付着させ、その後は5-1で述べたように原水中の Mn^{++} によつてろ過砂の除マンガン能力を増大させるようにすれば、比較的簡単に現有施設に除マンガン能力を与えることができる。ここで濁度除去が除マンガンの障害になる、あるいは除マンガンの濁度除去の障害になるかという懸念であるが、それは問題とはならないと考えられる。たしかに濁質の存在は接触酸化の妨害とはなるが、濁度成分は沈殿池およびろ過池の上層部でほとんどすべて除去されるのでろ過池の内面の接触酸化への妨害とはならない。また、逆に2酸化マンガン汚泥やマンガン砂自体は磷酸バンドのフロックやろ過砂と同様に濁質粒子の除去能力を有している。したがつて現在の浄水場の設備において施設をほとんど変えることなしに本来の濁度除去の機能に加えて微量のマンガン除去が可能である。さらには第3節、第5節、第6節の結果が示すように濁度除去の操作基準(薬品沈殿池滯留時間3~5時間、急速ろ過、ろ速100~150 m/日、砂層厚600~700mm)において十分にマンガン除去が可能である。

表-2-(27) 除マンガン諸法の総合的な比較(記号の説明)のつづき

γ: マンガンゼオライト購入費	$A, B > \beta > \gamma$
C: 凝集剤薬品費	270円/Mn.gr (磷酸バンド20ppm注入として概算)
D: 酸化剤薬品費(係数は⑥, ⑦の塩素費を基準にした値)	
E: 石灰および硫酸	$D < E$
F: エアレーション設備	鉄の酸化に利用(他の酸化剤削減のため)
G: ~ 動力費	

第2編の総括

第2編では接触酸化法を中心にした除鉄・除マンガン特にマンガン除去の方法について論じた。従来の接触ろ過法による除マンガンは2酸化マンガン鉱石やマンガンゼオライトをろ材とし、空気や KMnO_4 を再生酸化剤とした方法であつた。空気酸化では反応速度が低くそのためにろ速をおとしろ層を深くすることが必要であり、 KMnO_4 では薬品費が高価なうえ、除去-再生の操作を交互に繰返す能率の悪い方法であつた。

本研究は京都市淀浄水場の除マンガン施設の改善に関し、昭和33年当時著者が在職中の京都市水道局水質試験所の三木暉一郎所長の着想をもとにして、著者が担当した改良接触ろ過法の研究成果をまとめ、さらにその後発展させた同法を中心とした除鉄、除マンガン法の研究について述べたものである。本研究の成果は直ちに淀浄水場の除マンガン施設の改善に応用し、現在最も能率の良い除マンガン法として運転されているほか、その後各地で同法による除マンガン法が利用されている。以下第2編の研究成果を要約するとつぎのようである。

第3章第1節では従来の接触ろ過法の概説と本研究の改良接触ろ過法の特長について述べた。改良接触ろ過法の特長は、①ろ材としてろ過砂に人工的に $\text{MnO}(\text{OH})$ を付着させたMn砂を用いたこと、②再生酸化剤として塩素を用いたこと、③未ろ水に塩素を注入することにより、除マンガン→再生の交互反応を同時に行なう連続式除マンガン法としたこと、などである。これらの点を改良、開発することにより処理経費を軽減せしめ、処理能率を飛躍的に向上させることができた。

第2節では改良接触酸化法の理論的研究結果を述べた。第1は酸化還元電位(ORP)からみた鉄、マンガンの酸化反応の説明である。MnはFeに比して酸化物のORPが高いので酸化され難い。鉄、およびマンガン酸化物のpHとORPとの関係を示したCharlotの図(図-2-(1),(2))はこの間の関係を明瞭に示している。理論的にみて加えるべき酸化剤は鉄、マンガン酸化物のORPより高いORPを持つものが必要であり、各種酸化剤のORPについて検討した。第2は接触酸化の化学反応式についての検討である。これに対しK.Schillingの説らを参考にして式-(2.28),(2.30)が主反応であることを認めた。第3は接触ろ過における Mn^{++} の物質収支の式と除マンガンの化学反応とを基礎にして、連続式除マンガン処理における未ろ水 Mn^{++} 濃度とろ過水 Mn^{++} 濃度との関係を、ろ速、塩素濃度、Mn砂の除マンガン能力、Mn砂層の深さ、などの関係から説明する理論式を導いた。この関

係は設計、操作の指針となる。なおここで除マンガン反応は表面反応律速としたが、第3節以下の実験においてもその妥当性を確めている。

第3節はマンガン砂の製造法、接触ろ過法による除マンガン法の基礎実験、中間実験、酸化剤として空気、緑藻類の同化作用を利用した除マンガン実験、およびその結果の解析である。

ここで、(1)Mn砂が十分除マンガンに有効であり、0.00ppmまで Mn^{++} の除去ができる、(2)塩素が低濃度においても十分再生酸化剤としての機能を発揮すること、(3)未ろ水に塩素を加えることにより連続的な除マンガンが可能であること、(4)空気や緑藻類の作用を利用しても適当な操作条件を保てば連続的な除マンガンが可能であること、などを実証し、第2節の理論考察の妥当なことを確めた。また、Mn 0.6~0.8ppmを含む淀原水処理として、未ろ水の塩素注入量1.5~1.7ppm、Mn砂砂層50cm、ろ過速度100m/日の操作基準を確立した。

第4節は鉄・マンガン、アンモニアなどを含む複雑な原水に対する接触ろ過法の適用に対する問題点の追求と、除マンガンへの O_3 利用の研究である。

その結果、(1)鉄はエアレーション(塩素酸化)→凝集沈殿→砂ろ過などの手段によりあらかじめ除去することが望ましい。(2)接触ろ過で除去されるマンガンは Mn^{++} かそれに近い形態のマンガンの存在である、(3)アンモニアの存在する場合には塩素酸化では不連続点塩素処理が必要である。(4) O_3 の直接酸化により除マンガンが可能であるが $MnO(OH)_2$ の触媒作用を利用すると酸化が一層促進される、ことなどを確めた。

第5節は第4節までの研究成果を実施設に適用した結果をまとめたものである。

淀浄水場では操作当初はMn砂への $MnO(OH)_2$ 付着度が低く0.00ppmまでの除マンガンは達成できなかったが、ろ過の継続とともに $MnO(OH)_2$ 付着度が増し、2ヶ月目以後は完全な除マンガンに成功し、ろ速を2倍(200m/日)にしても100%の成績をおさめている。ろ層のMn砂の配列は上層には比重の小さい、しかも粒径の大きいマンガン粒がならび下層には比重は大きい粒径の小さいMn砂となっており、粒径からみれば逆の配列となつている。Mn砂の除マンガン能力は1年4ヶ月後には約3.8倍に増加したが、それ以後は除マンガンによる $MnO(OH)_2$ 蓄積材と逆洗による流失とが平衡に保たれ、ろ材の肥厚による障害はみられない。

また、鉄、アンモニアを含む場合の処理例では、エアレーションまたは塩素注入(BP処理とFeの酸化)→凝集沈殿(鉄の除去)→〔砂ろ過〕→Mn砂ろ過(Mn除去)の方式によつて0.00ppmまでの除マンガンに成功している。

第6節はさらに新しい着想として改良接触ろ過の除マンガンの原理を汚泥接触式凝集沈殿池

に適用した場合の研究である。その結果、塩素を加え、 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 汚泥と Mn^{++} とを混合接触させ、沈殿分離 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ を返送することにより凝集お殿池においても除マンガンが成功することを実証した。

第7節では現在実用化されている除マンガン法を中心にして代表的な除マンガン法8種について除去効率、経済性などについて比較を行なった。その結果、0.00ppmまでの除マンガンが期待できるのは接触ろ過法だけである。総合的な順位は、Mnのみを処理する場合にはMn砂による接触ろ過法が最も有利であり、つづいて $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 接触沈殿法、石灰ソーダ法の順となる。また、Fe、 $\text{NH}_3\text{-N}$ の共存する場合には、 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ の接触沈殿法、Mn砂の接触ろ過法、石灰ソーダ法の順となつている。最後に、最近問題となつている河川水を原水とする既設浄水場へのマンガン流入に対する処理対策として現在の施設をほとんど変えることなく濁度除去に加えて除マンガンも可能であることについて述べた。

参 考 文 献

- 1) 荒川雅男：昭和35年4月12日朝日新聞。
- 2) たとえば、H.P. Corson: Univ. of Ill. W.S. Ser., Bull. No. 13, P. 145 (1915)。
- 3) S.B. Applebaum: Ind. Eng. Chem. Vol. 8, P. 2, (1916) など。
- 4) A. Pappel: ドイツ特許 241571. (1908)。
- 5) R. Gans: "Über die technische Bedeutung der Permutite" Chemische Ind., Vol. 32, Nr. 8, (1909)。
- 6) E. Nordell: "Water Treatment for Industrial and Other Uses", P. 390~410, Reinhold (1961)。
- 7) 大蔵武: "工業用水の化学と処理", P. 361~392, 日刊工業新聞社 (1959)。
- 8) 日本工業用水協会編: "工業用水便覧", p. 402, 昭33年11月。
- 9) Ullmann: "Entmanganung Von Grund Wassern", Enzyklopadie der technischen, 2 Auflage。
- 10) 小栗捨蔵: "工業用水", p. 124, 125, 共立全書, 昭30年11月。

- 11) T.M. Riddick, N.L. Lindsay and A. Tomassi: "Iron and Manganese in Water Supplies", JAWWA, vol.50, No.5, P.688~698, (1958).
- 12) J.G. Weart and G.E. Margrave: "Oxidation-Reduction Potential Measurements Applied to Iron Removal", JAWWA., vol.49, No.9, P.1223~1232 (1957).
- 13) 池本久夫, 浅田日出夫: "過マンガン酸塩によるマンガン除去について(第2報)", 日本水道協会, 第11回, 上下水道研究発表会講演概要集, 昭和35年。
- 14) 原著 G.Charlot: "L'analyse Qualitative et Les Reactions en Solution", masson et C Editurs, (1957). "訳書 曾根興三, 田中元治訳: 定性分析化学IおよびII", 共立全書, 昭和33年。
- 15) 同上, 定性分析化学I, P.30.
- 16) K. Schilling: "Mangan in der Wasser Chemie", Vom Wasser, XXVII, P.188~202, (1962).
- 17) たとえば, Octave Levenspiel: "Chemical Reaction Engineering", John Wiley, (1962).
- 18) たとえば, 化学工学協会編: 解説反応工学, 樺書店 (1963).
- 19) 岩井重久, 合田健, 神山桂一, 井上頼輝: "砂層による溶解物質の除去について", 土木学会誌, Vol.40, No.12, P.25, 昭和30年12月。
- 20) 清水博: "イオン交換樹脂", 共立出版, P.142, (1953).
- 21) APHA, AWWA, & WPCF編: "Standard Method for the Examination of Water and Waste Water", 11ed., P.157, 158, (1960).
- 22) 水道協会編: "上水試験法", P.149, 150, 昭和36年6月。
- 23) 上野景平: "キレート滴定法", P.281, 南江堂, 昭和31年6月。
- 24) " " P.31, " "
- 25) 奥村均: 珉素または過マンガン酸カリウムによる微量マンガンの酸化除去について, 水道協会雑誌, 第359号, P.25, 26, (昭和39年8月)。
- 26) 野口喜三雄, 加藤竜夫: "都市および工業排水のオゾン処理", 水処理技術, Vol.2, No.6, P.49, 昭和36年6月。

- 27) Thresh, Beale & Suckling: "The Examination of Waters and Water Supplies," 17ed. J. & A. Churchill Ltd, P. 621~626, (1958)
- 28) 林英男: "マンガン酸化物中のMnの迅速容量分析法", 第16回全国水道研究発表会講演集, P. 237, 昭和40年5月。
- 29) 川村敏行: "マンガン砂を使用した二重ろ過法による除鉄・除マンガンについて", 水処理技術, Vol. 2 No. 7, P. 12~16, 昭和36年7月。
- 30) 日本水道協会: "資料マンガン除去方法", 水道協会雑誌, 第366号, P. 85, 86, 昭和40年3月。
- 31) 高井雄, 井出哲夫: "用水中のマンガンの害と除マンガンについて" 工業用水, No. 31, P. 13 (1961)。
- 32) 高井雄, 勢渡澄江, 井出哲夫: "水中のマンガンの光化学的酸化と除マンガン", 工業用水, No. 59, P. 11~20, (1963)。
- 33) 石橋雅義: "分析化学総論Ⅱ", P. 25, 裳華房。
- 34) 池本, 浅田: "過マンガン酸塩によるマンガン除去について" 第11回上下水道研究発表会講演概要集, P. 232 (1960)。
- 35) 日本水道協会: "資料マンガン除去方法", 水道協会雑誌, 第366号, P. 84, 昭和40年3月。
- 36) E. Nordell: "Iron and Manganese removal", Water Treatment for industrial and Other Uses, 2ed, P. 405, (1961)。
- 37) 日本水道協会: "資料マンガンの除去方法", 水道協会雑誌, 第366号, P. 82, 昭和40年3月。
- 38) 日本水道協会: "資料マンガンの除去方法" 水道協会雑誌, 第366号, P. 80, 82 昭和40年3月
- 39) S. B. Humphrey & M. A. Eikelberry: "New Potassium Permanganate Technique", Water & Sewage Works, P. 204, May, (1961)。
- 40) 高井雄: "除鉄における空気酸化と塩素酸化", 水道協会雑誌 第356号, P. 23~34, 昭和39年5月。

第3編 活性汚泥法による下水浄化 に関する研究

第3編の概説

1) 活性汚泥法の微生物工学とその研究

活性汚泥法による下水処理法が開発されて以来、半世紀ばかりが経過したが、この間終始同法が下水処理の主流たる地位を占めており、その適用範囲も都市下水処理から住宅団地下水処理、有機質産業排水処理に至るまで拡大されてきている。しかしながら活性汚泥法の理論的な研究、開発、発展に関しては現在に至るまで多くの未解決の問題を残している。過去に行なわれてきた多くの技術的な改良、改善策は現場技術者の経験や勘によるものが多く、それが理論的にみて確かな根拠を有しているという確信の上に樹立されたものは比較的少ないようである。活性汚泥法が未解決の多くの問題を残していることは、R. E. McKinney¹⁾も指摘しているように、下水処理設計技術者の中には微生物の専門的な知識を有しているものが少ないことに加えて、微生物学者もまた装置の設計、管理などの工学的な知識に欠けており、両者の技術的な協力が円滑に行なわれていなかったこともその原因の1つにあげられるが、根本的には汚水処理の微生物工学が従来の微生物学とは異なつた新しい学問の分野であることに原因している。すなわち、①汚水処理の対象となる微生物は従来の微生物学で取りあつかわれているような純粋培養微生物ではなく、混合微生物集団であること、②汚水の栄養物濃度は従来の培養基質濃度に比して遙かに低い濃度であること、③好気性微生物に関する基礎研究がおくれていること、④連続培養系、しかも非定常系における活性汚泥微生物集団の動特性がほとんど解明されていないこと、などである。

活性汚泥法に関する研究を大きく分類してみると、(1)流入下水成分に関する研究、(2)沈殿池に関する研究、(3)エアレーションタンクの機能に関する研究、(4)汚泥の処分および有効利用に関する研究、(5)活性汚泥に対する毒物、ABSなどの影響、(6)活性汚泥法改良諸法の研究、(7)活性汚泥法の産業排水処理への応用、などがある。このうち生物酸化法として活性汚泥法の中心的役割を演じているのはエアレーションタンクであり、研究の焦点もまたエアレーションタンクに向けなければならない。

ところで(3)のエアレーションタンクの機能に関する研究はさらに3つの Subtitle に分

けられる、(3)-1はエアレーションに関する研究であり、操作管理費の主要な部分を占める空気供給能率を向上させるためのエアレーション装置の改良、特性把握などの研究である。(3)-2はエアレーションタンクを中心とした活性汚泥装置の混合特性に関する研究であり、これは流入下水の処理装置内での滞留時間分布に関係し、汚泥と下水との接触時間や流入下水と流出下水との応答関係の把握に重要な意義をもつ。(3)-3は活性汚泥と下水有機物との反応に関するもので活性汚泥法研究の中心課題である。工学的な見地からすれば、活性汚泥による下水有機物の浄化速度が問題であり、研究の主体は速度論的解析、すなわち、活性汚泥微生物反応の動力学 (Kinetics) の研究となる。

2) 活性汚泥微生物反応の問題点

活性汚泥による下水浄化反応は、下水有機物と活性汚泥微生物と酸素とが関与する反応であるが、その浄化機構はつぎの5つの反応に大別される。

- (1) 活性汚泥微生物による溶解性有機物の摂取と代謝
- (2) “ コロイド性浮遊有機物の吸着、凝集と代謝
- (3) 活性汚泥（吸着された浮遊物をも含む）の沈降分離
- (4) (1)、(2)の結果に基づく活性汚泥の増殖とその処分
- (5) 活性汚泥の自己酸化（消化）と細胞内容物の溶出

このうち、水系からの汚濁性有機物除去を対象にすると、(2)、(3)、(4)の反応は比較的容易に他の手段たとえば薬品凝集沈殿、ろ過などによつておきかえることもできるが、(1)、(5)の反応が関係する溶解性有機物の除去は微生物酸化処理以外に有効な手段をもたない。したがつて溶解性有機物の除去が微生物処理において重要となつてくる。

ところで(1)の反応の動力学の研究を達成するにはまず、下水有機物の性質や量を評価する合理的な示標を得ることや活性汚泥の下水浄化能力を評価する活性度の示標を確立することが重要である。これらの示標を基にして溶解性下水有機物除去速度に関する基本型を求めるのが本編の主題であるが、反応速度に関係する種々の環境因子の影響を把握することも重要である。すなわち、温度、光、DO濃度、pH、汚泥と下水基質との接触混合度、などが浄化速度にどのような影響を与えるかを知ることである。この際問題を一層複雑にしているのは環境変化に対処して汚泥の状態（活性度など）が変化することである。この変化は汚泥の順応 (Acclimatization) とか適応 (Adaptation) などと呼ばれているが、単一種の微生物の場合とは本質的に異なり、活性汚泥のような混合微生物集団にあつては汚泥を構成している微生物の種類や数などが変化するのでこの順応、適応力は単一微生物の場合に比較して非常に大き

いものとなる。また、下水浄化能力を促進させるためには汚泥の基質除去能力すなわち、活性度を増大させるような汚泥の培養操作条件を設定することが必要であり、そのためには汚泥の培養条件と順応の効果、活性度との関係などの動特性を把握することが重要である。

そこで第3編では生物酸化処理の研究として活性汚泥微生物反応の動力学の基礎的研究を中心研究課題に取りあげ、その基本型をあきらかにするとともに、実施設の下水浄化機能についても2、3検討を加えた。

3) 第3編の内容

第3編は3つの章に分けられる。すなわち、第5章は活性汚泥微生物反応に関する基礎的研究（そのⅠ）であり、まず活性汚泥微生物反応の研究を進めていく上での基礎概念、活性汚泥微生物反応の構成について述べ、つづいて下水基質の示標としてのBODの検討、活性汚泥の下水浄化能力表示示標としての活性度の研究など微生物反応の対象物質である下水基質、活性汚泥微生物集団の示標について研究を行なう。第6章は微生物反応の研究（そのⅡ）であり、第5章の研究成果を基にして構成した活性汚泥微生物反応速度式について論じる。すなわち、微生物反応の基礎である酵素反応の動力学を参考にし、第5章で研究した示標を導入して構成した活性汚泥微生物反応式について述べ、それが培養条件や環境条件などによつてどのように影響されるかを論じる。第7章は流通系における活性汚泥法下水浄化反応に関する研究であり、エアレーションタンクの混合特性と第6章の研究成果とを組み合わせたエアレーションタンク流入水と流出水との水質応答関係、あるいは実際の下水処理成績や処理示標などについて若干の考察を行なう。

第5章 活性汚泥法微生物反応に関する 基礎的研究 (その I)

第1節 汚水水質示標と汚水の微生物浄化示標との研究

1-1 汚濁性有機物の示標

1-1-1 概 説

汚水水質を論じる場合、汚濁性有機物をあらわす示標として、BOD、COD、TOD (Theoretical Oxygen Demand) などの酸素消費量をあらわしたもの、有機性炭素や熱灼減量のように有機物を代表する物質量をあらわしたもの、あるいは糖類、蛋白質などの特定の成分をとりあげたものなどがあるが、なかでも重要な意義をもち、下水処理装置の設計や操作管理の示標に用いられているものはBOD、COD、SS、 $\text{NH}_3\text{-N}$ などであり、なかでも特に重要視されているのはBODである。

ところでBODに関してはTheriault や Hommon らの組織的な研究以来数多くの研究報告がなされており、確立された汚濁度示標となつている。しかしながらBODについてはまだ多くの問題点が残っており、とくに微生物処理の浄化の示標としてはこの示標のもつ限界を明確にしておくことが必要である。そこで1-1では、まず下水中の有機成分から考察を加え、BOD-時間曲線、BODとCOD、TODとの関係などについて実験ならびに考察を行ない、汚濁度示標としてのBODの意義を改めて検討した。

1-1-2 都市下水中の汚濁性有機物

都市下水を構成している有機物の総合分析を行なつた資料は非常に少ない。これは下水を構成している有機物の種類が非常に多く、かつその量が mg/ℓ のオーダーの微量であつて、分離、定量の操作が困難であるうえ、それを測定することの値値が十分に理解されていなかったことなどによると考えられるが、Leo, Walter²⁾らの研究により英国StevenageのNew Town (人口6,000人)における家庭下水の総合分析値が示されている。(表-3-(1))。

その結果によると全有機物質の約43%が脂肪類、約24%が炭水化物、約16%が蛋白質系、9%が可溶性有機酸となつている。これに対し McKinney の報告¹⁾では脂肪類5～

表-3-(1) Stevenage の下水有機物組成

(Leo Walter 1962年)²⁾

有機物の種類	全 下 水 (24時間 混合試料)		沈 殿 後 水 (BOD ₅ 380 ppm)					
			総 量		溶解性物質		浮遊性物質*	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%
脂 肪 酸	71.0	30.6	46.1	25.5	0	0	46.1	48.0
脂肪エステル	28.2	12.2	23.5	13.0	0	0	23.5	24.5
蛋 白 質	31.0	13.4	21.5	11.9	8.0	9.4	13.3	14.1
アミノ酸類	5.0	2.2	5.0	2.8	5.0	5.9	0	0
炭 水 化 物	55.0	23.7	46.0	25.4	40.0	47.1	6.0	6.2
有機酸(可溶性)	21.0	9.1	19.8	10.9	17.0	20.0	2.8	2.9
界面活性剤 (陰イオン)	14.0	6.0	13.1	7.2	11.0	12.9	2.1	2.2
クレアチニン	3.5	1.5	3.5	1.9	3.5	4.1	0	0
アミノ糖	1.8	0.8	1.1	0.6	0	0	1.1	1.2
アミン類	1.5	0.6	1.0	0.6	0	0	1.0	1.0
ムラミツク酸	0.2	0.08	0.1	0.06	0	0	0.1	0.1
総 量 (和)	232	100	181	100	85	100	96	100
分 析 総 量	311	100	228	**73.3	106	**34.1		**39.2
同 定 率		75		79		80		

* 浮遊物=総量-溶解性物質

** 全下水の分析総量に対する比率

10%, 炭水化物系40~50%, 蛋白アミノ酸40~50%であり, 脂肪の割合が低くなっている。またわが国では名古屋堀留下水処理場流入水において粗脂肪1.9~2.6%, 炭水化物系18~51%, 蛋白質系16~29%の値が示されている。^{3) 4)}

一方溶解性有機物ではLeo, Walter らの結果において約47%が炭水化物, 約20%が有機酸, 約15%が蛋白質, アミノ酸となっている。また, 浮遊物の構成成分では, 脂肪類の含有率の高いことが目立つが H. Heukele Kian らの研究結果⁵⁾の1部は表-3-(2)のようにまとめることができる。

表-3-(2) 都市下水浮遊物の組成 (夏)

(H. Heukelekian 1959)

総蒸発残留物 (T.R)					
500 ppm					
総浮遊物 (SS)			溶解性物質 (Sol.M)		
179 ppm			321 ppm		
揮発性浮遊物 (VSS)		灰分 (Ash)	揮発性物質 (V.Sol.M)		灰分 (Ash)
(有機物)		(無機物)	(有機物)		(無機物)
143 ppm		36 ppm	64 ppm		257 ppm
(100%)					
粗脂肪 (C.Fat)		炭水化物 (C.H.)	窒素化合物		その他種々の
45.3 ppm		28.6 ppm	52.5 ppm		アルコール可溶物
(31.7%)		(20.0%)*	(36.7%)*		112 ppm
					(7.8%)*
飽和脂肪	25.9 ppm	セルロース	13.8 ppm	加水分解産物 (アミノ酸)	
オレイン油脂	4.8 "	ヘミセルロース	4.7 "	アラニン, フェニールアラニン	
非サポニン物質	6.9 "	リグニン	9.3 "	アスパラギン酸, メチオニン	
磷脂類	0.18 "	ペクチン	0.8 "	グルタミン酸, チロシン	
その他		その他		ヒスチジン	
				ロイシン, 尿素, など	

このうちエアレーションタンクに流入し微生物反応と直接関係あるとみられる、沈降性浮遊物を除いたコロイド性またはスーパーコロイド性 (直径 $1\text{ m}\mu \sim 1\mu$) の微細粒子の成分組成は表-3-(3)のようになっている。

表-3-(3) コロイド性またはスーパーコロイド性粒子の
成分組成 (H. Heukelkian 1959)

揮発性浮遊物 (VSS)			
88 ppm (100%)			
粗脂肪	炭水化物	窒素化合物	その他種々のアルコール
30.1 ppm (34.2%)	9.0 ppm (10.2%)	32.5 ppm (40.0%)	可溶物 5.1 ppm (5.8%)
飽和脂肪 17.9 ppm	セルロース 2.0 ppm	加水分解産物	
オレイン油脂 2.9 "	ヘミセルロース 2.1 "	アミノ酸類	
非サポニン物質 4.7 "	リグニン 4.1 "		
その他	ペクチン 0.7 "		
	その他		

もちろん各都市、地域あるいは季節などによつて下水成分は大きく変動するので正確なことはいえないが、これらの資料からみるとエアレーションタンク流入水中の有機物は溶解性物質では炭水化物、蛋白質・アミノ酸、有機酸が主要なもので、浮遊性物質では脂肪、蛋白質が主要な部分を占め、それに一部炭水化物が加わっている。

最近 J.V. Hunter, H. Heukelkian らは家庭下水についてつぎのような結果を出している。⁶⁾

- (1) 浮遊物の80%, 溶解性物質の30%が有機物である。
- (2) 浮遊物の4~7%は有機性窒素であり、溶解性物質については有機性窒素は1%以下である。
- (3) 廃水中の全固形物(蒸発残留物)の約64%が溶解性物質であり、全有機物の40%が溶解性有機物である。
- (4) スーパーコロイド性(直径1mμ~1μ)粒子が浮遊物中に占める割合は少ないが、その中には多量の有機性窒素が含まれている。

一方、現実の都市下水処理では、下水道への汲取し尿の流注処分が下水水質におよぼす影響は大きく、たとえば、昭和35年度京都市烏羽下水処理場流入水BOD負荷総量に対し、し尿のBOD負荷の占める割合は40%にも達している。昭和38年では35%である。⁷⁾ し尿中の有機物では炭水化物、有機酸、蛋白質、アミノ酸、尿素などさまざまな物質が含まれているが、窒素化合物では尿素が圧倒的に多い。(表-3-(4))

表-3-(4) 尿中の窒素含有量(1人1日)⁸⁾

(Wolff, Lehmann)

Feces	90 gr	含水率 77.2%
Urine	1.170 ~	含水率 96.3
(Urea)	24.3 gr (11.34) gr	窒素含有率 9700 ppm
(Creatinine)	1.45 ~ (0.54)	" 460 ~
(Ammonia)	0.60 ~ (0.49)	" 419 ~
(Uric Acid)	0.55 ~ (0.18)	" 154 ~
(Hippuric Acid)	0.51 ~ (0.04)	" 34 ~

・ () 内は窒素の量

またし尿中の有機酸は本多ら⁹⁾の研究によれば、有機酸の総量は約5,200 ppmで、そのうち醋酸約3,900 ppm, プロピオン酸約930 ppm, らく酸約330 ppm, 乳酸約100 ppmとなっており、し尿中のBODの約 $1/2 \sim 1/3$ は醋酸を主とした有機酸であることを確認している。

1-1-3 BODに対する考察

1-1-2で考察したように下水中には複雑な多種多様な有機物があり、それらの有機物を1つにまとめて水質汚濁の立場から量的表示を行なう場合、これらの有機物が好気性微生物によって分解され、酸素が消費されるという現実を則して、微生物の作用によって消費される下水有機物Overallの酸素消費量をあらわしたものがBODであると解される。このBODとそれぞれの構成有機物が完全に酸化されるとき消費される理論的酸素消費量(TOD)とを比較して考えてみるに、たとえBOD標準試験法のような希はくな溶液中の基質と微生物との反応の場合でも、当然好気性微生物処理において行なわれている微生物反応、すなわち、基質

の分解と合成、それに続く微生物の自己酸化が起こっている。

ここで当然のことながらTODに対してBODは低い値を示す。すなわち式-(3.1)が成立する。

$$TOD > ult\ BOD > BOD_5 \quad \dots\dots\dots (3.1)$$

自己酸化では微生物は100%酸化されない(一部微生物に対して不活性の有機物が残る)からult BODはTODより低い値を示すのが普通である。実際の下水ではその成分組成が明らかでないのでTODは求めることができず、ult BODでおきかえる。

普通、示標として使われているBOD5日目の測定において、フランビンの中ではすでに基質の分解と微生物の増殖の段階が完了し、微生物の自家呼吸の段階にあるといわれている。^{10) 11)}

またその反応速度はフランビン中における最初の微生物の種類、数、対象となる基質の種類、量などに関係し、最初の微生物の数が少ないとき、あるいはその基質に馴致されてない微生物などの場合では初期に遅滞(Lag)を生じる。つづいて基質の分解と植種微生物の増殖反応が急速に行なわれ、酸素の消費量が増すが、この反応において植種微生物の種類、基質の化学構造やエネルギー含量の違いによつて基質消費速度が変わることが容易に想像される。しかしながら微生物によつて分解されやすい有機物ではこうした反応速度の差の影響はBOD₅試験のような、日単位の比較的長い反応ではあまり問題とはならない。すなわち基質濃度の低いフランビン中の反応では多くの場合、Lag期間を含めて基質の分解と微生物の増殖との反応はせいぜい2~3日までに完了し、その後は比較的安定した内生呼吸期に入っているとみられる。A. F. Gaudy¹²⁾はBuschらの観察した¹³⁾初期の急速な酸素吸収後酸素吸収休止期(plateau)を経てその後かんまんな酸素消費を示すBOD-時間曲線の測定結果と平行してその間におけるフランビン中の細菌数の変化を測定した。その結果、(1)最初の急速な酸素消費期は細菌の急速な増殖期に相当する、(2)プラトー域は最大細菌数に達した時に相当し、(3)その後のかんまんな酸素消費は細菌の減少期に相当する、ことを認めている。このプラトー域およびその後の細菌減衰期の機構については明らかではないが、最初の段階で一度細菌に利用され、体内貯蔵物質あるいは中間代謝生成物として変質を受けた基質を再利用する場合の準備期間(プラトー域)ならびにその基質利用速度の減退の結果が、上記のような酸素消費-時間曲線を示すものとみられる。したがつて5日後のBOD試験では初期の遅滞や最初の基質の分解速度の大小はあまり影響せず、第2期の細菌によつて変化を受けた基質の再利用速度が問題となる。ここでプラトー域に達するまでの最初の基質が、分解と合成に利用される割合は化合物の種類によつて異なるから、TODに対するPlateau BODの比もまた基質の種

類によつて異なつてくる。最近こうした基質の分解と合成に使用される割合について基質のもつ遊離エネルギーの立場から一定の法則のあることが報告されている。¹⁴⁾¹⁵⁾たとえば Servizi, Bogan らは基質の酸化される割合 f_o を式-(3.2)のようにあらわしている。¹⁴⁾

$$f_o = 1 - K \frac{TOD}{C} \quad (3.2)$$

C: 基質 1 モル当りの炭素数, TOD: 基質 1 モル当り mg であらわされ

K: 定数 理論的酸素要求量 (酸素換算量)

また McCarty は微生物の増殖は基質の分解によつて遊離される遊離エネルギーと微生物によるエネルギー利用効率とに関係するとして式-(3.3)の基本式を示している。¹⁵⁾

$$-K_1 A \Delta F_r = \Delta F_s + B \Delta F_m \quad (3.3)$$

ここで K_1 : 基質エネルギーが ATP に移る効率

A: 合成された細胞の酸素換算量 (TOD) gr 当りのエネルギーに変えられた基質の酸素換算量 (TOD) gr 数

B: 合成された TOD gr 当りの維持エネルギーに使用される基質の TOD gr 数

ΔF_r : エネルギーに転換される基質の TOD gr 当りの遊離エネルギー

ΔF_s : 細胞の TOD 1 g を合成するのに必要な ATP 遊離エネルギー

ΔF_m : 細胞の TOD 1 g を維持するのに必要な ATP 遊離エネルギー

こうした BOD に対する考察を参考にして、実際に下水中に存在し、しかも好気性微生物による分解経路の明らかな物質を対象に選り BOD-時間曲線を求め、BOD が TOD に対してどのように関係し、汚濁度示標としてどのような意義をもつかをあらためて検討した。その結果を 1-1-4 に記す。

1-1-4 溶解性の純物質および浮遊性有機物の BOD-時間曲線 ¹⁶⁾

(1) 溶解性純物質について

実験の対象にとりあげた物質は溶解性物質 20 種および流入下水浮遊物質である。すなわち、溶解性物質は糖類では澱粉、D-グルコース、D-ガラクトース (乳糖中の成分)、D-キシロース (わら類の成分)、蛋白分解アミノ酸ではグルタミン酸ソーダ、L-アルギニン塩酸塩、アスパラギン、L-メチオニン、脂肪構成物質としてパルミチン酸ソーダ、グリセリン、低級脂肪酸として酪酸、プロピオン酸、TCA 回路中の有機酸としてコハク酸、クエン酸、アルコ

ール類としてメチルアルコール、エチルアルコール、化学構造からみて微生物で分解され難い第3級アルコールのt-ブタノール、芳香族としてフェノール、その他アセトン、尿素(尿素の NH_3 までの分解では酸素を消費しない)を用いた。また植種微生物としては本編の研究主題である活性汚泥微生物反応を考え京都市の活性汚泥を遠心分離した後の上澄液を使用した。実験の基質濃度は基質のTODが7 ppm程度になるように調整し一つの物質につきBODびん12本を用意し日ごとにその1本を取り出しBODを測定した。得られたTODに対するBOD値の日変化を図-3-(1)に示す。

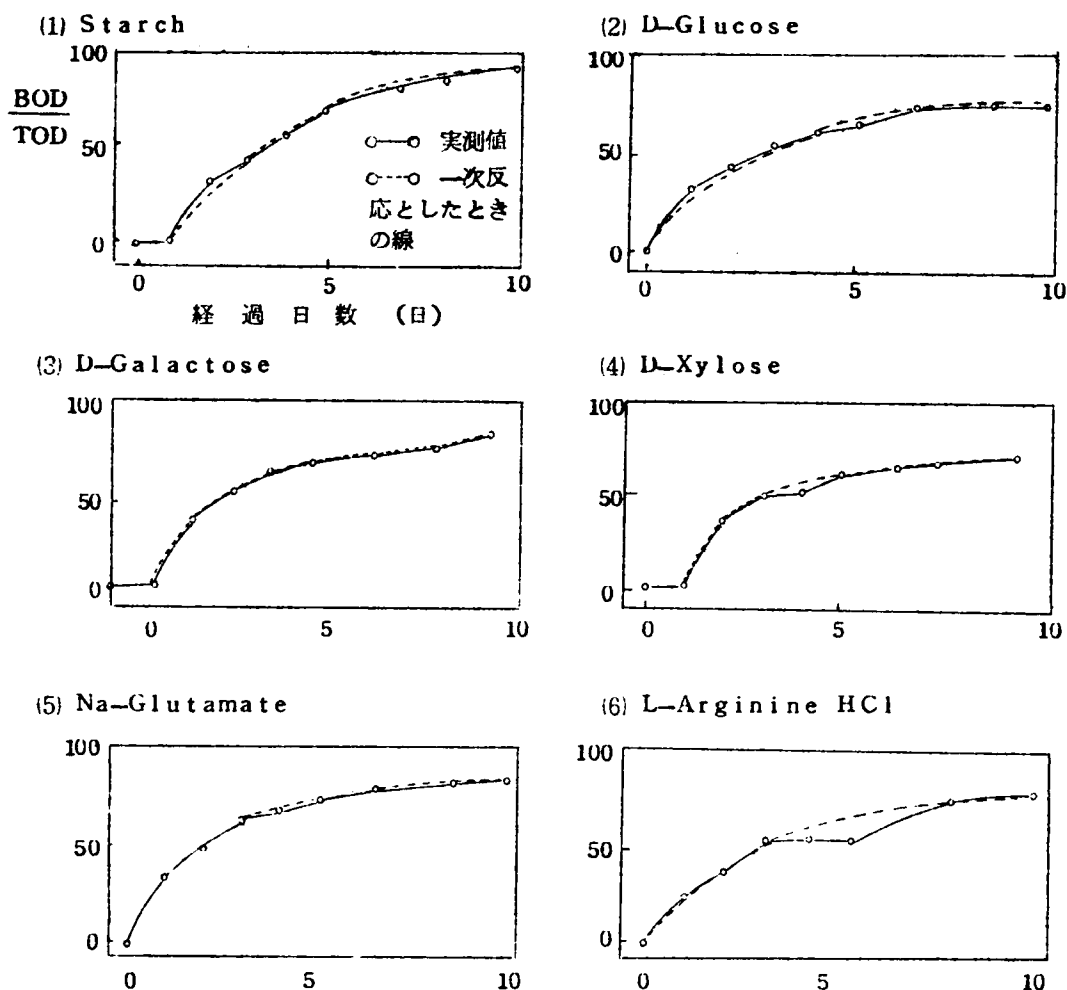
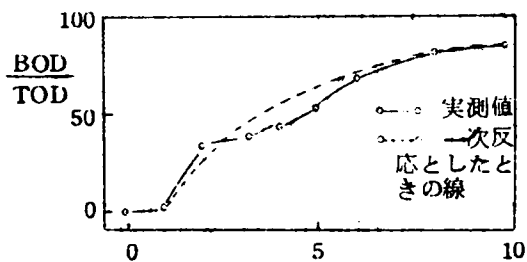
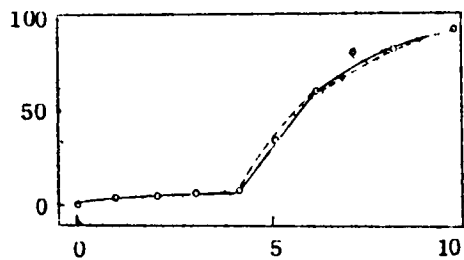


図-3-(1) 単一純物質のBOD経日変化 (BOD/TOD値)

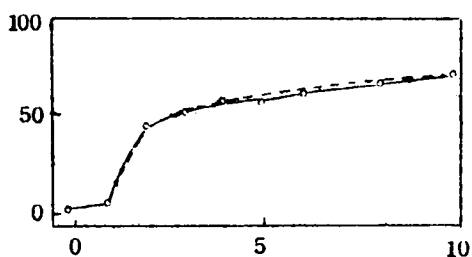
(7) Asparagine



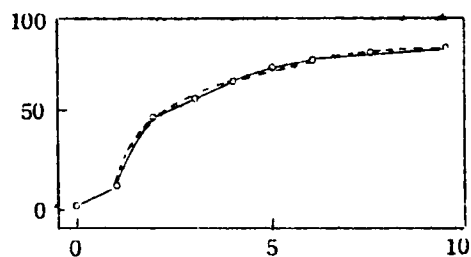
(8) L-Methionine



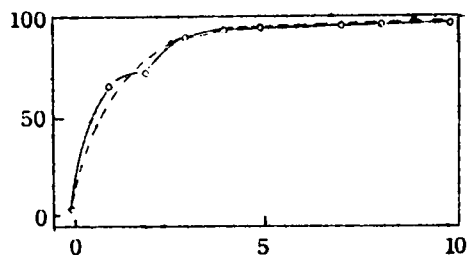
(9) Na-Palmitate



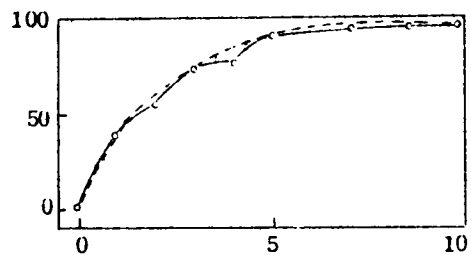
(10) Glycerine



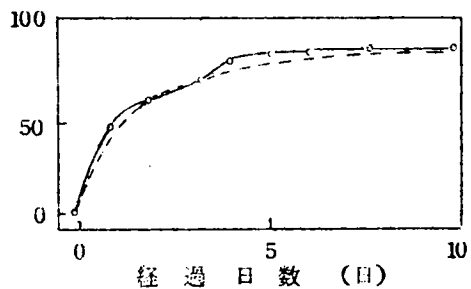
(11) Na-Acetate



(12) Propionic Acid



(13) Succinic Acid



(14) Citric Acid

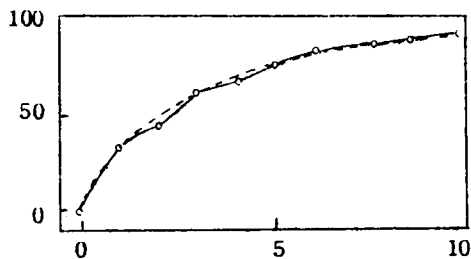
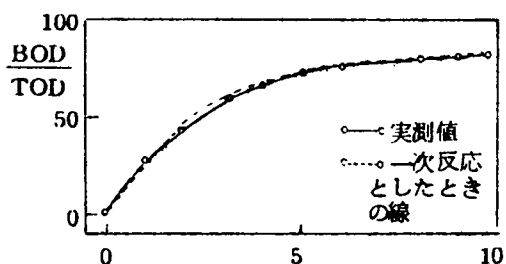
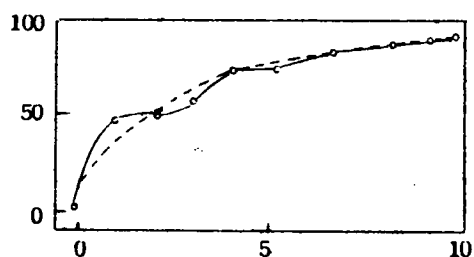


図-3-(1) (続)

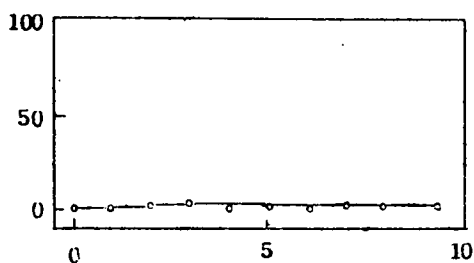
(15) Methyl Alcohol



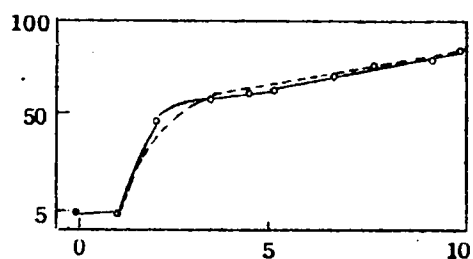
(16) Ethyl Alcohol



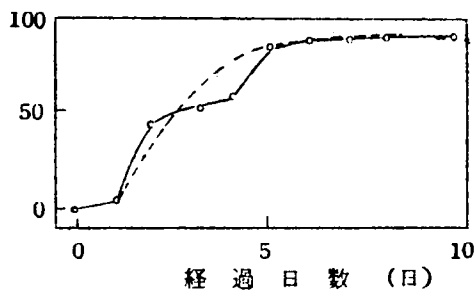
(17) t-Butanol



(18) Phenol



(19) Acetone



(20) Urea

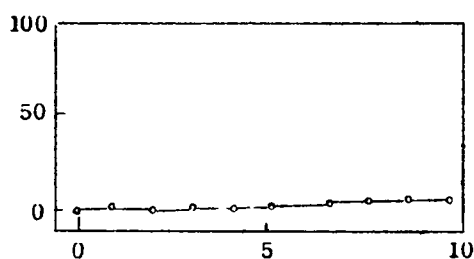


図-3-(1) (続)

図の結果をみればつぎのようなことが認められる。

- (1) 最初の1日目にLagの生じているのは澱粉、D-ガラクトース、D-キシロース、アスパラギン、L-メチオニン、パルミチン酸ソーダ、フェノール、アセトンなどであつて、L-メチオニンを除けばLagはいずれも1日程度であり、馴致は約1日で完了している。
- (2) t-ブタノールや尿素はほとんど酸素を消費しない。これは第4級炭素化合物はほとんど分解せず、 NH_3 の NO_2 、 NO_3 への酸化も10日前後までは進行していないことを示している。
- (3) その他の物質ではLagを生ぜず、最初から分解が進んでいる。

- (4) L-メチオニンのような例外もあるが、多くの場合Lagを生じた物質でも最初の急激な酸素消費は2, 3日で完了し、5日目には酸素消費のかんまんな比較的曲線のこう配のゆるやかな位置にあり、Lagの影響は比較的少ない。時間的なずれがあるがBuschやGaudyなどが指摘したプラトーらしきものが認められるのはD-キシロース、L-アルギニンHCl、グルタミン酸ソーダ、アスパラギン酸ソーダ、プロピオン酸ソーダ、コハク酸、クエン酸、エチルアルコール、アセトンなど20種のうちの10種であるが、本実験のように1日単位の間かくの長い測定では明瞭なプラトーを示すのはアスパラギン、アルギニン、酪酸ソーダ、エチルアルコール、アセトンなど比較的少ない。
- (5) 図中、点線で示すようにLag期間を除いてBOD-時間曲線が近似的に1次反応式にしたがうものとみなし速度定数K値を概算すれば(種々K値を変えてあらかじめ作製したBOD/TOD-時間のグラフを実験で得られた曲線に照合させてK値を概算する)、K値の最高は酪酸ソーダ、パルミチン酸ソーダの0.35/日から、最低はL-アルギニンHClの0.09/日の値を示し、全体的にみれば普通いわれている0.1/日より高い値となつている。いま1例として澱粉→グルコース→グリセリン→酪酸ソーダの分解経路にしたがつて比較してみると、K値は0.13→0.22→0.30→0.35となり、分解過程の長いものほどK値は低くなつていく。
- (6) TODに対するBOD₅の比率は52.8~98.2% (ト-ブタノール、尿素を除く)の範囲にあり、化合物の種類によつて異なつている。

以上各物質のTODに対する重量濃度、BOD₅、COD (KMnO₄ 高温法)の割合およびK値の概算値をまとめて表-3-(5)に示す。

その後、左合、山口らも31種の有機物について同様のBOD-時間曲線を求め、I型Lagを生じない、II型1~5日間のLagがある、III型Lagが短かいが酸素消費速度のおそいもの、IV型ほとんど分解されないもの、の4種に分類しているが、都市下水では圧倒的にI型の物質が多い。

表-3-(5) 各純物質のTODに対する重量濃度, BOD₅ ,

CODの割合 (%) およびK値の比較

物質名	重量濃度 %	BOD ₅ %	COD **	K値 1/日
Starch	84.4	68.4	35.4	0.13
D-Glucose	93.8	60.2	76.6	0.22
D-Galactose	93.8	60.2	76.6	0.22
D-Xylose	97.6	59.3	84.1	0.22
Na-Glutamate	105.7	71.3	28.7	0.22
L-Arginine HCl	77.4	52.5	40.8	0.09
Asparagine	117.9	56.3	28.1	0.13
L-Methionine	69.1	34.2	43.5	0.30
Na-Palmitate	38.2	64.3	5.3	0.35
Glycerine	73.2	70.1	54.5	0.30
Na-Acetate	128.1	85.8	5.4	0.35
Propionic Acid	66.1	96.4	9.8	0.19
Succinic Acid	105.4	78.0	3.9	0.30
Citric Acid	133.3	70.6	21.1	0.15
Methyl Alcohol	66.7	79.6	16.9	0.30
Ethyl Alcohol	47.9	75.5	19.1	0.23
t-Butanol	38.5	1.5	5.5	—
Phenol	42.0	73.4	79.8	0.22
Acetone	45.3	45.3	21.5	0.22
Urea*	23.6	2.4	2.8	—

* 尿素は NO₃ までの酸化に必要な酸素量で計算, ** KMnO₄ アルカリ高温法による。

(2) 浮遊物BODについて

(A) SS-BODの測定

浮遊物と溶解性物質とを分離するには、目の大きさの定まつたろ紙やミリボールフィルターなどで分離するのが正確であるがろ紙につまつた浮遊物を取り出すことは容易でない。試料を遠心分離して (3,000rpm, 3min), 上澄水と固形物とに分け、分離した固形物を一度

蒸留水で洗い、ふたたび遠心分離した固形物をBOD希しやく水にけん濁させ浮遊物によるBOD (SS-BOD) 測定を試料に、さきに分離した上澄水ならびに洗液とを合わせて溶解性物質によるBOD (Sol. M-BOD, またはSol-BOD) の試料とした。BODの試験は標準法によつた。

鳥羽下水処理場流入下水, エアレーションタンク流入下水を用いて得た値を比較すると表-3-(6)のようになり, 資料は少くないがここではSS-BOD₅ とSol-BOD₅ との和がTotal BOD₅ とほぼ一致することが確かめられた。したがつてSS-BODは浮遊物について直接定量すること以外に式-(3.4)によつても求めることができる。

表-3-6 Total-BOD₅ , Sol-BOD₅ , SS-BOD₅ の比較

	Total-BOD ₅ ppm	Sol-BOD ₅ ppm	SS-BOD ₅ ppm	(Sol-BOD ₅) +(SS-BOD ₅) ppm
1	123	71	46	117
2	252	175	75	250
3	228	172	53	225
4	264	206	63	269

試料は鳥羽下水処理場流入下水およびエアレーションタンク流入水

$$SS-BOD_5 \doteq (Total-BOD_5) - (Sol-BOD_5) \quad (3.4)$$

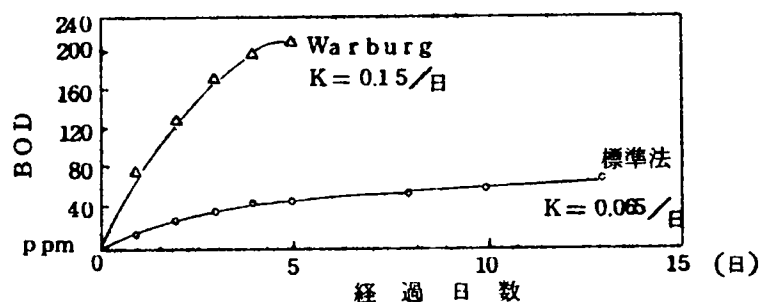
(B) 浮遊性有機物の酸素消費速度

資料が少ないが標準法およびWarburg 検圧計により測定した鳥羽下水処理場流入下水およびエアレーションタンク流入下水中のSS-BODの経日変化は図-3-(2)のとおりである。

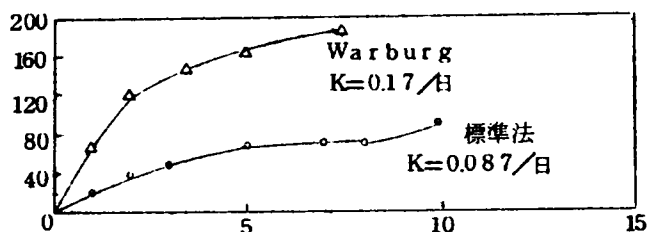
この図から標準法における速度定数Kを概算(厳密には一次反応式にしたがうとはいえない。10日までの曲線が近似的に一次反応にしたがうものとした。)すると, 流入下水浮遊物で0.065/日(昭.38.8.13), 0.065/日(昭.38.8.11), エアレーションタンク流入下水では0.085/日(昭.38.8.13)となり, いずれも溶解性物質より遙かに低い値を示している。

一方, 同じ試料についてWarburg 検圧計で測定した例では, K値はそれぞれ0.15/日, 0.17/日(昭.38.8.13)となり, 振とうかく拌によつて大巾に上昇している。この

(1) 鳥羽下水処理場流入下水SS (昭38.8.13.am11.30)



(2) エアレーションタンク流入水SS (昭38.8.13.am 11.30)



(3) 流入下水SS (昭38.8.11.am 11.00)

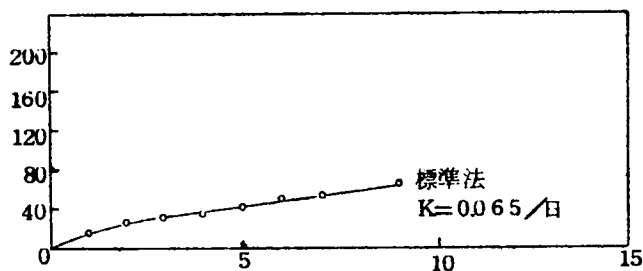


図-3-(2) SS-BODの経日変化

ことから特に浮遊物では混合かく拌によつて反応が促進されることを示している。逆に標準法で測定した場合にはTODに対するSS-BOD_gの値が非常に小さいものになることに注目せねばならない。さらに粒子の細かいエアレーションタンク流入水の方が分解速度が大きくK値が大となっている。

1-1-5 BODとCODとの関係

BODとCODとの相関については種々論議されており、汚水の性質によつて指数関係¹⁸⁾¹⁹⁾や一次式の関係¹⁹⁾²⁰⁾のあることが報告されている。前述の純物質を用いて行なつた実験結果は表-3-(5)のようになる。その結果、CODは糖類ではBODに似た値、アミノ酸ではやや低い値、脂肪酸、有機酸では非常に低い値を示している。すなわち、物質構造によつてCOD値は大きく変わり、低級化合物ほどBODに対するCOD値は相対的に低くなっている。また微生物処理が進むにしたがつて BOD_5 に対するCOD値が高くなるという事実はCODの低い有機酸などの低級化合物が速やかに分解せられることを示している。

以上の結果下水構成成分が一定であればBODとCODとの相関が得られるが、構成成分が変わるところでは相関がないことがわかる。

1-1-6 汚濁度示標としてのBODの意義

1-1-1から1-1-5までにおいて下水成分との関係からBODについて検討を進めてきたが、その結果をまとめ汚濁度示標としてのBODの意義をあらためて考えてみる。

- (1) BODはあくまでBODであつて汚濁物質量そのものではない。
- (2) しかしながら汚水を構成している汚濁性の有機物は非常に種類が多く、これを個々に取り出して測定することは實際上不可能であり、汚濁という立場からまとめた示標が必要である。
- (3) 水質汚濁の主因が有機物の分解にともなう酸素不足と嫌気性の現出による障害と考えられるから、汚濁性有機物量を酸素消費量に換算することが望ましい。
- (4) 理論的な酸素換算量はTODであるが、有機物の組成が明らかでない場合にはTODの計算は不可能であり、TODに示されるもののなかには実際に分解されないものもある。
- (5) BODは汚水の実際の酸素消費量に近い値を示しており、その意味においてBODは汚濁度示標として価値の高いものである。
- (6) 下水有機物中の主要な溶解性物質について(BOD_5/TOD) - 時間曲線を実測した結果、多くの場合基質の消費にともなう最初の急激な酸素消費はLag期間を含めて2、3日で完了し、Busch, Gaudy らの指摘したプラトー域は2、3日後にあらわれる。5日後のBODでは酸素消費速度の比較的低い第2段の反応である自家呼吸の段階に入っている。物質によつてLag期間が長く5日後では自家呼吸の段階に達していないものもあるが、植種微生物が十分馴致されたものであれば、Lag期間を短縮できるので、BOD試験が正確に行なわれる限り BOD_5 は自家呼吸段階までの酸素消費を示すことになる。
- (7) 植種微生物により多少の相違があるが、 BOD_5/TOD 、あるいは BOD_5 /基質量の関

係をあらわす換算係数はそれぞれの基質によつてある定まつた値を示す。

代表的な下水基質 20 種について、それらの換算係数を表-3-(5)に示した。

(8) 浮遊性有機物の分解速度は溶解性有機物に比べて低い。特に静置条件ではこの傾向は著しい。したがつて $(SS-BOD_5)/TOD$ の値は $(Sol-BOD_5)/TOD$ の値に比べて低く、浮遊物の場合には溶解性物質に比べて BOD_5 で示される値より遙かに多量の酸素消費可能物質が存在していることを認識しておかねばならない。

(9) $KMnO_4$ 高温法で測定した場合、 COD/BOD_5 の値は基質の種類によつてまちまちである。とくに低級脂肪酸はほとんど COD にかからないから、汚水基質の種類が一定であり、 COD にも BOD にもかかる基質でない限り COD から BOD_5 を換算することは不可能である。

以上の結果から、下水を構成している有機物の種類が多く、これらを個々に測定することが不可能な場合には、 BOD_5 は複雑な多種類の有機物の存在を汚濁の立場から 1 つにまとめた示標としての意義をもっている。 BOD 試験に 5 日間が選ばれた動機は汚水が 5 日以内に河川を流れ去るという単純なもの¹⁾であつたけれども、植種さえ適当に行なえば BOD_5 は酸素消費の比較的安定した時期の酸素消費を示すものであり、汚濁度の示標としての意義をもっている。しかしながら実際には BOD_5 で示される値より遙かに高い値の酸化可能有機物が存在していることを忘れてはならない。特に浮遊物の BOD_5 ではこの傾向が著しい。したがつて常に BOD_5 より TOD や $ult-BOD$ を想定することが必要である。表-3-(5)に示す 18 種 (ト-ブタノール、尿素を除く) の代表的な汚水有機物の BOD_5/TOD の値は 45.3 ~ 96.4 % 平均 66.8 % であつた。

1-2 下水処理示標としての BOD_5 の検討

1-2-1 概 説

1-1 において汚濁度示標としての BOD_5 の意義について検討したが、その汚濁性物質の除去においても当然処理効果の判定には汚濁度示標が用いられている。すなわち、汚濁度示標としての BOD や SS などがそのまま下水浄化の示標として用いられている。しかしながら下水処理における浄化機構を究明し、処理過程における浄化速度を問題とすると汚濁度の示標がそのまま無批判に処理示標に用いることには多くの問題がある。そこで下水浄化の過程の順を追つて下水処理の示標というものについて検討を行なつた。

1-2-2 活性汚泥法による下水浄化の過程と浮遊性有機物

活性汚泥法による下水浄化過程を図示すれば図-3-(3)のようになる。

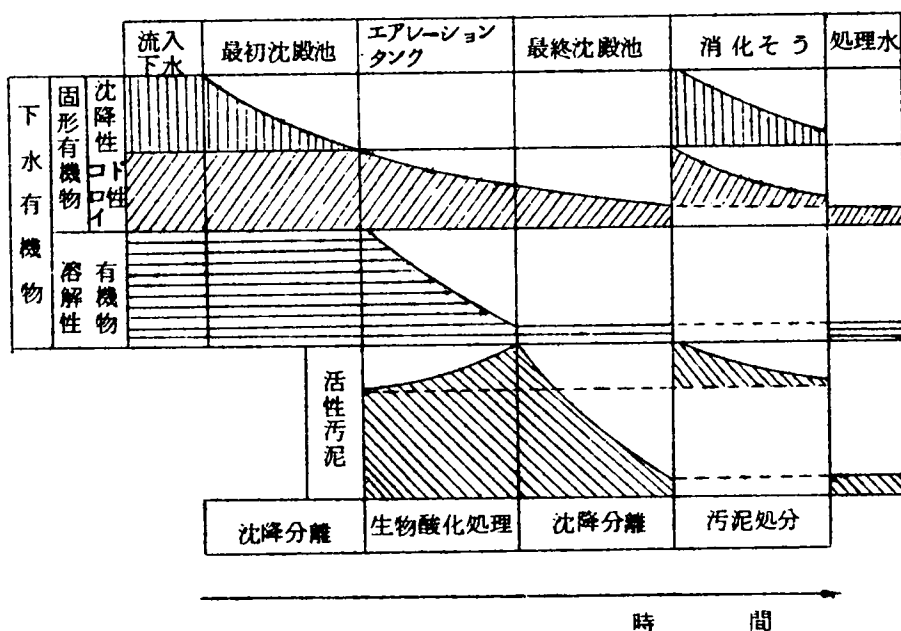


図-3-(3) 標準活性汚泥法による下水有機物の除去 (模式図)

すなわち、下水有機物のうち沈降性有機物は最初沈殿池で除去され、エアレーションタンクに流入する有機物は溶解性の有機物と沈降しがたい微細な浮遊性の有機物である。浮遊性の有機物が活性汚泥によつて利用される場合、固形栄養性微生物による直接摂取と浮遊物が液化されて液状栄養性微生物に利用される場合との2通りの方法があるが、両者を含めて浮遊物が微生物に代謝される速度は溶解性物質に比べておそい。またこれらの浮遊物は代謝作用を受けなくても、単に活性汚泥に吸着、包括されれば、一応系から除去されるわけであるから物理的な除去と考えてよい。

一般に溶解性有機物が除去されるのは主として微生物反応である。したがつて浄化機構からみて、下水有機物を溶解性と浮遊性とに分けて考えることが必要であり、BODもSol-BODとSS-BODと分けることが望ましい。そこで実際の処理場での流入下水および処理水のSol-BODとSS-BODとの比率をしらべてみた。

表-3-(7)に実験結果の1部を示す。当日は雨天であり代表的な値とはいえないが、エアレーションタンク流入下水のBODのうち4.6~75.8%がSS-BOD₅、1日平均BOD₅では1/4がSS-BOD₅となつている。また処理水では1日平均BOD₅の約1/2が

表-3-(7) エアレーションタンク流入下水および処理水のTotal-BOD, Sol-BODおよび
SS-BOD (京都市鳥羽下水処理場試験所, 昭和38年8月30, 31日)

	エアレーションタンク流入水					処 理			
	Total-BOD ₅	Sol-BOD ₅	SS-BOD ₅	SS-BOD ₅ Total-BOD ₅	Total-BOD ₅	Sol-BOD ₅	SS-BOD ₅	SS-BOD ₅ Total-BOD ₅	水
	5.5 ppm	2.1 ppm	3.4 ppm	61.8 %	8.9 ppm	1.8 ppm	7.1 ppm	79.3 %	
30日9時	173	138	35	20.2	6.1	0.0	6.1	100.0	
11	162	138	24	14.8	8.2	3.9	4.3	52.4	
13	130	124	6	4.6	15.3	9.3	6.0	39.2	
15	97	82	15	15.5	23.5	7.5	16.0	63.2	
17	128	96	34	26.6	53.0	18.0	35.0	66.0	
19	75	58	17	22.7	36.9	23.5	13.4	36.3	
21	35	25	10	28.5	27.8	12.8	15.0	54.0	
23	46	56	10	21.7	16.2	4.8	11.4	70.4	
31日1	50	22	28	56.0	7.3	1.6	5.7	78.0	
3	44	12	32	72.5	4.4	1.4	3.0	68.2	
5	29	7	22	75.8	4.9	3.8	1.1	22.4	
7	10	5	5	55.0	8.4	5.0	3.4	40.5	
9									
平均値	79.5	60.3	20.9	26.3*	17.0	7.2	9.8	57.6*	
				36.2**				59.2**	

* 全体の平均値, ** 個々の値の平均値

SS-BOD₅である。なお、Heukelekianによれば流入下水BOD₅の約 $\frac{2}{3}$ がSS-BOD₅であるといっている。²¹⁾その後測定された名古屋市の調査では沈殿後水のBOD₅の48~64%がSS-BOD₅²²⁾、東京都の例では22.9%がSS-BOD₅となっている。²³⁾

これらの値に示されるようにTotal-BOD₅に対するSS-BOD₅の占める割合は $\frac{1}{4}$ ~ $\frac{2}{3}$ の範囲におよぶので浮遊性有機物の除去もまた下水処理において重要な位置を占めている。

1-2-3 種々の有機物量をBOD₅であらわした場合のBOD除去速度の比較

溶解性有機物の除去は微生物の代謝作用によらねばならないが、いま、この微生物反応を考えてみるに、反応に関与する物質は①除去の対象となる汚濁性有機物(微生物の栄養源として基質と呼ぶことにする)、②空気(酸素)、③活性汚泥微生物、であり、活性汚泥微生物反応の動力学的研究においてこれら相互間の反応を定量的に取りあつかい、基質除去速度を一般化し式表示するためには、まづ下水基質の示標を何に選ぶべきかということが第1番目の研究課題である。1-1において汚濁度の示度としてBOD₅で表示することの意義を検討したが、このBOD₅が下水処理微生物反応の基質の示標としてもまた十分価値あるものかどうかを検討してみた。

いまかりに「BOD₅構成物質のいかんにかかわらずBOD₅が一定であれば、活性汚泥微生物によるBOD除去速度が同じである」とするならば下水処理の基質のBOD₅の持つ意義はきわめて大である。実際有機物質の違いによりBOD除去速度の異なることはすでに指摘されたことがある²⁴⁾が、そこでは実験の濃度が一定でなかったもので、ここでは特にBOD濃度を一定に調整し、基質の種類の違いの影響だけが正確にわかるように注意して実験を行なった。

図-3-(1)のBOD試験に用いた有機物質のうち、糖類として D-Glucose, D-Galactose, アミノ酸として Na-Glutamate, L-Arginine 塩酸塩, 高級脂肪酸塩として Na-Palmitate, 低級脂肪酸として Na-Acetate を用い、表-3-(5)の実験結果を参考にして初期BOD値を下水処理のBOD₅値として妥当な数値である150 ppmに調整して、回分法でBOD減少をしらべた。実験の諸条件はつぎのとおりである。

実験装置： 回分式、振とう培養(6個がけ)

容器 2ℓのフラスコ(液量1ℓ)

実験条件： 温度20°C, pH 7.1~7.2, 反応時間6時間まで

初期BOD₅濃度 150 ppm

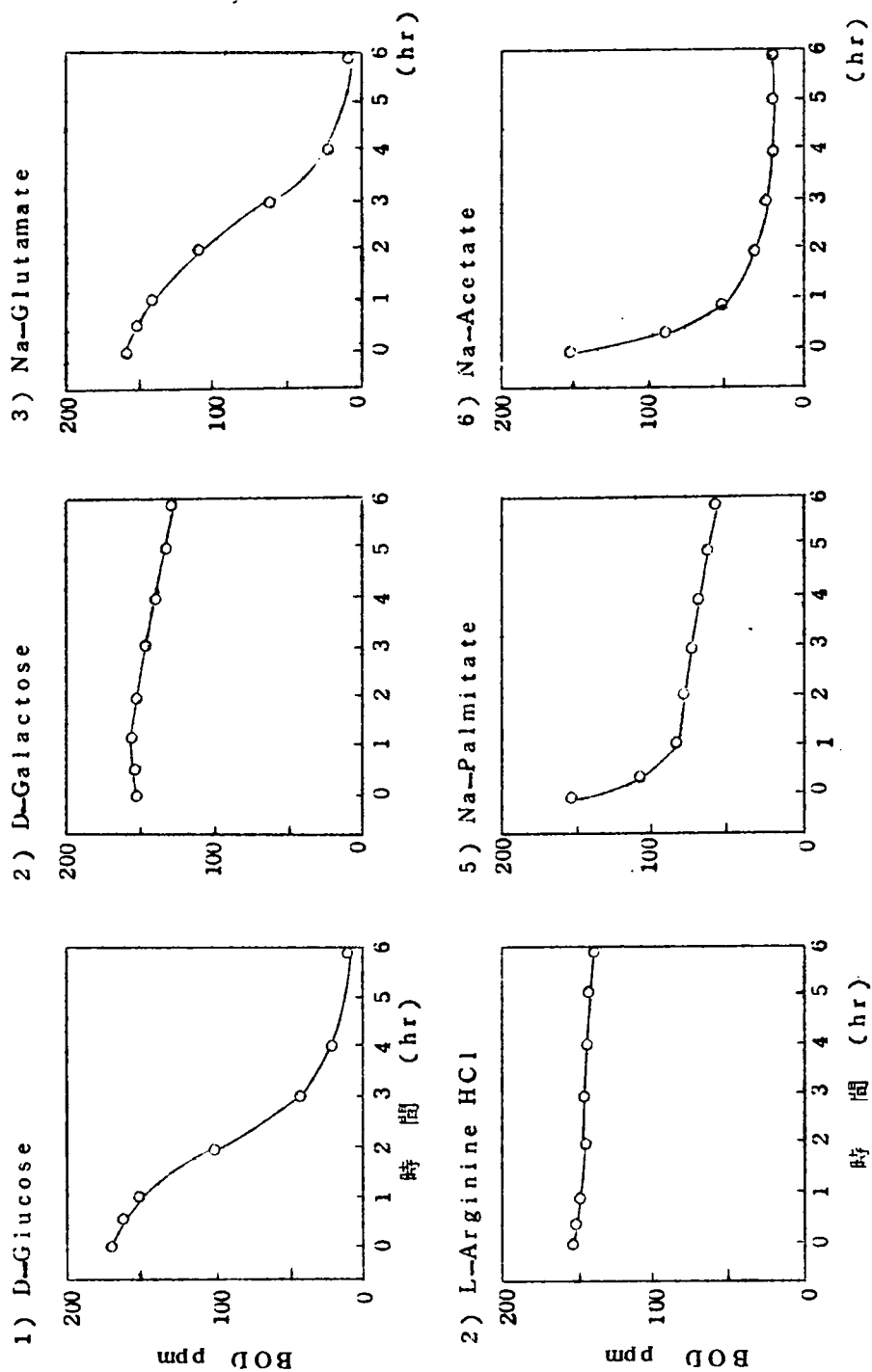


図-3-(4) BOD₅を示標とした場合の活性汚泥法による純物質の除去量の比較
振とう培養, 1ℓ, MLSS 1,130 ppm (MLVSS, 875 ppm)

活性汚泥： 鳥羽下水処理場返送汚泥

MLSS： 1,130 ppm

MLVSS： 875 ppm (77.4%)

BODの測定： MLSSを遠心分離した後、さらにろ過して、ろ液を標準法にて
測定

なお、N源として硫酸アンモニアを $N/BOD=1/17$ 、P源として第2磷酸カリを $P/BOD=1/90$ ずつ加えた。

得られた結果を図-3-(4)に示す。

図-3-(4)より明らかなように初期BOD値が同じであつても有機物の種類によつてBOD除去速度が大きく変わつている。D-Galactose は図-3-(1)のBOD試験結果では約1日のLagがあり、植種した活性汚泥上澄液が基質に馴致されていなかったものと考えられる。この実験に用いた活性汚泥もまた同じ鳥羽処理場の汚泥であるから、同様にD-Galactoseに馴致されていないものとみられる。図の2)のようにD-galactoseではBOD除去量が非常に少ないのはそのためであろう。すなわち BOD_5 試験と異なり活性汚泥微生物反応のような2~3時間の短時間の反応では馴致(適応)の問題が大きく影響するものと考えられる。同じようなことがNa-Palmitateにおいても考えられる。図-5)をみると最初の1時間に急激なBOD減少を示し、約80 ppmまで除去されている。これはNa-Palmitateの溶解度は低く、実験の150 ppm(BOD_5 として)ではけん濁状態となつているので、けん濁している微細な粒子が活性汚泥によつて吸着除去されたことにより、急激に溶液中のBODが減少したのと考えられる。またその後の除去速度の低下はNa-Palmitateに対する汚泥の馴致の問題に起因するものであろう。

その他の物質についてはさきのBOD試験の結果からみて、いずれも本実験の活性汚泥に適応されるものと考えられるが、それにしてもBOD除去速度に大きな差が認められる。定性的にみてNa-Acetateが最も早く除去され、つづいてD-glucose、Na-glutamate、L-Arginine HClの順となつている。L-Arginine HClはほとんど除去されていない。この順位はさきに概算したBODの脱酸素係数K値の順位とほぼ一致している。

以上の実験結果より、たとえ BOD_5 値が同じであつてもその構成有機物の違いによつて除去速度が変わることが認められた。すなわち下水処理の微生物酸化反応において基質の示標として BOD_5 を用いた場合、BOD源となつている有機物の種類や量の違いが、BOD除去速度の違いとなつて現われてくる。これは BOD_5 試験のような長時間の微生物反応では、BOD

源である有機物の物質構造の違いや、初期の微生物濃度や微生物の基質に対する適応性などに影響される反応速度の差が BOD_5 値にあたえる影響が少ない（そのために汚濁度示標としての価値を有している）のに反し、活性汚泥法や散水ろ床法のように BOD 試験に比してはるかに短い時間の微生物反応ではこうした基質の違いや適応性の問題などが無視できない因子となり、 BOD_5 が同じであり汚濁度として同じウェイトを持つていても、除去速度に差異を生じた結果であると考えられる。同様のことが基質濃度や TOD 濃度を示標にとつてもいえる。それらを示標にした場合の方がその差がはなはだしい。すなわち、基質濃度や TOD 濃度を同じにしてもその構成基質の違いによる基質除去速度や TOD 除去速度の差が BOD_5 の場合より大きくなるということである。このことは BOD_5 が一応微生物反応であることから容易に想定されることであり、事実2、3の報告³⁾²⁵⁾でも認められている。

したがって BOD_5 除去速度に対する限り、下水処理示標としての BOD の普へん妥当性は失われてくる。その意味では汚濁物質除去速度に関して汚濁有機物相互間に共通しれ関係を示す処理示標の確立が望まれる。しかしながら現在こういった意味での合理的な示標というものはなく、炭水化物や有機酸、蛋白質、アミノ酸などに大まかに分離定量しても、それらの中でまた反応速度に相違があり、これらをまとめて汚水微生物反応のKineticsにのせることは難しい。また TOD や基質濃度それ自体も処理示標とはなり難い。しかしながら BOD_5 は微生物の栄養源とみた場合、つぎに示すように下水処理示標として合理的な意味をもっている。

1-2-4 各基質の反応エネルギーと BOD_5 との関係

いま活性汚泥微生物の栄養源となる有機物が酸化され CO_2 と H_2O と NH_3 にまで分解されるとき、放出する遊離エネルギー ΔFr とそれらの有機物の示す BOD_5 との関係を示すと表-3-(8)のようになる。表中の遊離エネルギー ΔFr は第2回国際水質汚濁防止研究会議におけるMcCartyの論文¹⁵⁾やCampの著書Water and Its Impurities²⁶⁾より引用または計算したものであり、 BOD_5 は5回の測定値の平均値である。この結果より単位基質量あたりの ΔFr と BOD_5 との関係をプロットすると図-3-(5)のようになり直線関係が成立する。

このことは加えた BOD_5 が同じであれば、 BOD 源である基質の種類が異なつても加えた基質から利用できるエネルギー量が同じであることを意味し、逆にいえば、基質の種類が異なつても BOD_5 が同じであればエネルギー的にみて同じ栄養価をもっていることになる。したがって同じ栄養価という意味において BOD_5 は微生物反応における基質の示標として意義を

もっている。

表-3-(8) 各基質の酸化分解における遊離エネルギーとBOD₅との関係

基質の種類	基 質 名	反応の遊離エネルギー		BOD ₅ (mg/基質g)
		(Kcal/基質mol)	(Cal/基質g)	
炭水化物	Starch			531
	Sucrose	-1,283.11	-3,752	516
	D-Glucose	-688.68	-3,826	618
	D-Xylose			468
蛋白質	Egg Albumine		-5,740	634
	Casein		-5,850	807
	Poly peptone			473
アミノ酸	Na-Glutamate	-340.20	-2,195	432
	Glycine	-162.59	-2,168	407
脂肪系	Na-Oleinate		-9,420	1268
	Glycerine	-395.94	-4,304	645
有機酸	NH ₄ -Acetate	-207.40	-2,694	526
	Na ₂ -Succinate	-368.31	-2,274	224
アルコール類	n-Butanol	-620.18	-8,381	1233

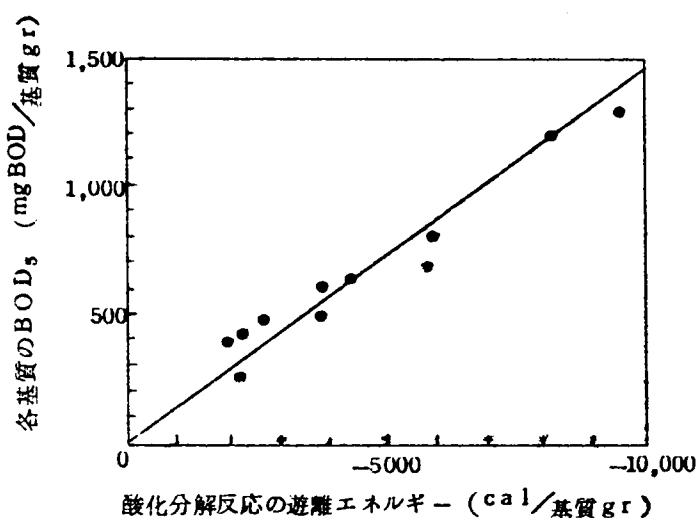
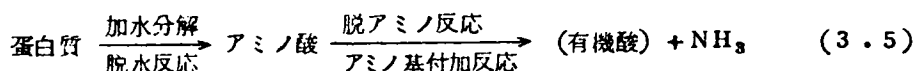


図-3-(5) 各基質の酸化分解反応の遊離エネルギーとBOD₅との関係

結局のところ1-2-3, 1-2-4の結果を総合するとエアレーションタンクの微生物反応のように多種多様の有機物が存在し、それらに作用する微生物の種類も多い場合、その間の反応のKineticsを研究するにあたって、非常に数多い関係因子を1つ1つ取り出して論じることがとても不可能であり、示標を単純化して取りあつかわねばその機能を論じきれものではない。個々の複雑な有機物を総括してBODのような統一した示標であらわすことが必要となる理由はここにある。したがって下水処理の微生物反応のKineticsを考慮してその機能を論じるにあたり基質の示標としては廃水の種類、性質を規定した制約条件のもとにBOD₅を中心の示標とすればよい。そのことによつて①基質の種類によつてBOD₅除去速度が変わることが考慮されており、②汚濁度示標との関係もつき、③しかも活性汚泥微生物に対する栄養物質としてのエネルギー量との関係も明らかとなる。しかしながらさらによい示標を見い出すことに努力をおこたつてはならない。

1-2-5 窒素化合物の示標

近年下水処理放流水中に含まれているNH₃-Nなどの窒素化合物による障害が目立ちその対策に考慮が払われているが、活性汚泥法のような生物酸化処理においては窒素は炭素化合物ほど効果的に除去されない。いま活性汚泥微生物による窒素利用のあらましを蛋白質を例にとりみると、式-(3.5)のようになり、



Polypeptide 結合をもつ蛋白質は加水分解されてα-アミノ酸となる。α-アミノ酸は酸化、還元または加水的な脱アミノ反応によつてアンモニアと有機酸に分解される。アンモニアの一部はさらに亜硝酸、硝酸にまで酸化されるが大部分はアンモニアの型で残る。一方、アンモニア、アミノ酸などは微生物に利用されて核酸、酸素、原形質などの微生物の重要な構成成分となる。したがって生物処理における窒素の除去は微生物の増殖と密接な関係があり、窒素の除去量は微生物の増殖量に支配される。活性汚泥法のような好気性処理では基質の分解によつて生じるエネルギーは大きく、それゆえ、微生物の増殖率も高く、窒素の除去は嫌気性処理よりも遙かに有利である。活性汚泥中の有機物の元素組成が一般にC₅H₇NO₂と認められていること²⁷⁾から概算すれば汚泥の増殖によつて除去される窒素の量はおよそつぎのようになる。

$$\text{汚泥の増殖により除去された窒素の量} \div \text{増殖した汚泥中の有機物} \times \frac{\text{N}}{\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2} \div \text{増殖した活性汚泥の VSS} \times \text{約} 12\% \quad \cdots \cdots \cdots (3.6)$$

微生物の窒素代謝は酵母やかび類などで研究が進んでいるが、窒素化合物もまた、その種類によって利用度（資化性）に差があることが認められている²⁸⁾。酵母の例に示されるように活性汚泥法の場合においても $\text{NH}_3\text{-N}$ よりもアミノ酸の方がよく利用されるであろう。こうしてみると窒素の代謝においてもまた、窒素化合物の種類によって窒素の利用速度が変わることを念頭においておかねばならない。

1-2-6 要 約

下水処理示標として活性汚泥微生物反応を研究していくうえでさしずめ問題となる基質の示標について研究考察を行なった。汚濁度示標として意義が認められている BOD を下水処理の示標に用いることについて検討しつぎの結果を得た。

(1) 浄化機構からみて BOD を少なくとも溶解性のものと浮遊性のものとに分けて考えることが必要である。より正確には沈降性、コロイド性、溶解性の3種に分けることが望ましい。

(2) 溶解性物質について、たとえ BOD が同じであつても、構成有機物の違いによって BOD 除去速度が変わる。しかしながら BOD 以外の示標においても下水処理示標として合理性を有する示標は見い出せない。したがって現状では複合系の基質の総括示標として BOD_5 を用いることが最善と考えられる。ただし廃水の種類によって BOD 除去速度が変わるから常にその廃水の性質を規定する制約条件を付さねばならない。

(3) また BOD_5 値は基質が酸化分解されるときに放出する遊離エネルギーと比例関係を示すので、さまざまな基質量を BOD_5 で統一することは微生物に対するエネルギー的にみた栄養価で統一することと同じ意味になる。この意味においても BOD_5 は基質の示標としての価値をもっている。

(4) 下水中の窒素は微生物の増殖と密接な関係があり、汚泥の増殖量から窒素除去量を推定することができる。そうして下水の窒素も処理示標として重要である。

第2節 活性汚泥の活性度測定法

2-1 活性汚泥の浄化能力測定の意義

2-1-1 活性汚泥の浄化作用とその能力表示の意義

第1節1-2においては浄化の対象となる汚濁性有機物を下水処理の側からみて統一的に表示する示標の研究を行ない、 SS-BOD 、 Sol-BOD を示標にとることの意義を明らか

にした。活性汚泥によるこれら汚濁性有機物の浄化作用は

- ① コロイド性浮遊物の付着除去
- ② 溶解性有機物の吸着除去
- ③ コロイド性浮遊有機物の物質代謝による除去
- ④ 溶解性有機物の物質代謝による除去
- ⑤ 活性汚泥の沈降分離

に大別される。このうち、①と③および②と④はとくに密接な関係を有し①、②につづいて③、④の反応が行なわれるが、これらいずれも活性汚泥の浄化作用としてきわめて重要なものである。

ところで、ひとくちに活性汚泥といっても汚泥を構成している微生物の種類は多く、細菌類、真菌菌類、原生動物あるいは後生動物の共存する複雑な微生物集団である。そうして汚泥を構成している微生物の種類や数はそこに存在する栄養物、DO濃度、温度、pH、微生物の生長促進物質または阻害物質の存在などの外的条件、ならびに汚泥の履歴などによつて異なり、汚泥の微生物相はこうした諸因子によつて相当大きく変動する。下水処理の立場からみれば活性汚泥は汚濁性有機物を栄養源として酸分解する微生物と一部それらを捕食する微生物との集団であり、全体的にみて①から⑤に述べた浄化作用を有する微生物の集団であるといえよう。そうしてこれらの浄化作用もまた微生物相の変化に呼応して大きく変化する。

このように多種多様の性質を持ち浄化能力の異なる種々の活性汚泥と汚泥の基質となる汚濁性有機物との反応を、一般化し普へん化し活性汚泥微生物反応のKinetics を考えるためには汚泥の質の評価を行なう示標の導入が必要であり、その評価は活性汚泥の浄化能力であらわすのが妥当であり、その基準となる測定の数値が必要となってくる。これはちやうど、基質となる多種多様の有機物をBODという統一的な示標で表示するように、活性汚泥という微生物集団を汚水微生物反応の立場から浄化能力（活性度）という尺度で統一してはかる試みであり、複雑な活性汚泥のKinetics をある程度単純化して取りあつかうための1つの手段であつて浄化能力の定量的な評価を意味する。

2-1-2 活性度の分類と第2節の研究

2-1-1に述べた①～⑤までの浄化作用から重要な意味を持ち、しかも測定の比較的容易と考えられる活性汚泥の浄化能力をあらわす示標として、つぎの4つの示標が考えられる。

- (1) コロイド性浮遊物の付着除去能力をあらわす示標
- (2) 溶解性有機物の除去能力をあらわす示標

(3) 有機物の物質代謝をあらわす示標

(4) 活性汚泥の沈降性能をあらわす示標

(1)は有機物，無機物を含めて最初沈殿池で除去され難い微細なコロイド性浮遊物の付着除去能力をあらわす示標であり，主として物理化学的な現象である。加藤は無機・コロイドとしてベントナイトを用い，種々の付着条件を検討し，汚泥の浮遊物付着除去能力を比較する測定法について報告している。²²⁾

(2)は汚泥が下水中の溶解性有機物を除去する能力をあらわす示標であり，その中には基質が吸着されたままのものも，すでに代謝作用を受けたものも含み，液中からの Overall の有機物除去能力を示すものである。この現象は生物化学的な反応であり，1-2で検討したように有機物の示標として BOD_5 を用いることが好ましい。しかしながら有機物の種類によつてその能力が異なるので汚水の種類の性質を表示する必要がある。

(3)は汚泥によつて代謝された有機物量を比較する示標であり，代謝活動にともなう酸素吸収量や炭酸ガス発生量によつて表示する。物質代謝を受けるのは主として溶解性の有機物である。

(4)は最終沈殿池での汚泥の沈降分離性能を比較する示標であり，実用上きわめて重要である。現在 SVI や SDI などの示標が用いられているが，さらに検討すべき多くの問題点を残しており，汚泥上澄液の透視度や濁度などの示標も考慮せねばならない。

いま汚泥による物質代謝を考えると，これら汚泥の浄化能力を表示する示標のうち，直接有機物の代謝分解に関係するのは(3)の示標であり，それに最も関係の深いのは(2)の示標である。物質代謝を主とした活性汚泥微生物反応式を考えるうえでさしあたり問題となるのは(3)および(2)の示標である。(2)は微生物作用以外に有効な除去の手段をもたない溶解性有機物の直接除去を示す速度式を構成するうえでの重要な示標となる。(3)の方法には CO_2 の発生量や O_2 吸収量あるいは脱酸素酵素活性測定法²⁹⁾などの種々の手段があるが，これを O_2 吸収量で測定するときにはエアレーションタンクでの酸素吸収量との関係がつけられるので示標の価値が増す。

ところで(2)，(3)の示標表示には汚泥単位量，単位時間あたりの基質 (BOD_5 で表示) 除去量や， O_2 吸収量であらわす表示法がとられているが³⁰⁾³¹⁾，その測定条件が統一されていなかったり，測定の意義や測定条件に関し吟味すべき多くの問題点を残しているので正確な汚泥の浄化能力の比較には不完全である。そこで抜本的に汚泥の有機物除去活性度および代謝活性度（呼吸活性度であらわす）の測定条件について検討を加え，測定の基準条件を設定した。

2-2 基質 (BOD) 除去および代謝 (呼吸) 活性度測定の検討 (そのI)

2-2-1 はじめに

活性汚泥微生物反応に関係する基本因子として、除去の対象となる汚水基質の種類、濃度、DO濃度、活性汚泥濃度、pH、温度、混合かく拌の度合、光などがあげられるが、活性度の測定に際してこれらの基本因子の基準条件をいかに設定するかが問題である。一つの考え方としてそれぞれの状態の汚泥について最大の活性度を示す条件で比較することである。しかしながら汚泥の種類によつてその条件は異なるのでその条件の設定は困難である。他の一つは実際の下水処理操作に近い標準条件を設定し活性度を測定することである。ここでは後者の考え方に基づき測定条件につき検討した。

2-2-2 基質の種類

基質の種類は実際の下水処理で除去の対象となる汚水を用いることが最も望ましい。基質の示標としてはBOD₅を用いるが、1-2で検討したように基質の種類によつてBOD除去速度が異なる。したがつて活性度の表示として測定に用いた基質に対する活性度と定義する。下水処理においては除去の対象となる有機物に対する活性度、たとえば脱離液ならば脱離液に対する活性度などが意義をもつ。

実験室的に使用する合成下水として表-3-(9)に示す合成下水AおよびBを作製した。この合成下水Aは表-3-(9)に示した組成をもつものであり、表-3-(1)で述べた

表-3-(9) 合成下水の成分組成

合成下水A

BOD ₅	1,000	mg/ℓ
D-Glucose	1,009	"
Na-Glutamate	329	"
NH ₄ -Acetate	430	"
Neutrient Salt	Fe, Mn, Mg, Ca, K, P etc	
Distilled water	1,000	mℓ
C/N 比	4.76	

合成下水B

BOD ₅	1,000	mg/ℓ
Na-Acetate	958.8	"
Na-Propionate	243.8	"
Urea	2,196.	"
Tap Water	1,000	mℓ

英国 Stevenage の下水有機物の全分析値の中から溶解性の物質を選び、その代表的な物質である糖類、蛋白質・アミノ酸、有機酸をグルコース、グルタミン酸ソーダ、醋酸アンモニウムで代表させ、それぞれの成分比に配合した家庭下水に対する合成下水である。また合成下水Bは本多らのし尿分析値⁹⁾にもとづいて作製したし尿に対する合成下水である。

2-2-3 温度

微生物の生育適温は Psychophile 12 ~ 18°C, Mesophile 25 ~ 37°C, Thermophile 50 ~ 60°Cに分けられているが、一般の酵素反応においては酵素蛋白の変性しない範囲での最高温度35°C付近が最も反応速度の大きいところとされている。³¹⁾ また活性汚泥においても同様なことが認められ10°C, 20°C, 30°C, 40°C で培養した汚泥について比較検討した結果約30°Cにおいて最も高い効率が得られた。このことに関しては第5節5-2で論じる。

一方わが国の主要な下水処理場での年平均水温は15°C~20°Cの範囲にある。そこで実際の操作条件に近づけることとBOD試験との関連をも考えて一応20°Cを測定基準値とした。

2-2-4 pH

微生物の増殖温度はpHによつて大きく変化し個々の細菌について最適pHには若干の相違があるが、Keefer や Meisel は家庭下水処理における活性汚泥の最適pHは7.0~7.5であることを指摘している。³²⁾ 著者の実験ではpH 2.0 ~ 11.0の範囲においてそれぞれのpHで十分成育する微生物のあることを確認している。このことについては第5節5-3で述べる。

一般に微生物において発育の最適pHと化学的諸活性の最適pHとが必ずしも一致したものではなく、微生物は外周のpH変化に対して中和的機構、補償的機構、保護的機構をもち、酸性側ではDeaminaseのようなpHを高める酵素が多く生産され、アルカリ側ではDecarboxylaseのような酸性化の酵素が多く生産されること、あるいは外周のpHが酵素活性の最適pHから離れる程その酵素生産量が多くなるなど微生物は外周のpH変化に対して酵素活性を常に一定の水準に高めようという作用があることが認められている。このように微生物によつて常にpHは安定化される傾向にあり、多くの下水処理場放流水のpHが7.0前後で安定化する事実からして一応pH 7.0にコントロールし、pH調整には磷酸緩衝液を用いることにした。

2-2-5 溶存酸素濃度と混合かく拌の条件

好気性の微生物反応において酸素の溶解度が著しく低いため、濃度こう配が小さく、酸素移動速度が制限因子となりやすい。たとえばパン用酵母での限界酸素濃度は0.8 ppmとされている。³⁴⁾ 活性汚泥では0.2~0.5 ppm以上のDOがあればBOD除去率に影響しないといわれて

35) ここでは酸素濃度が微生物反応の制限因子とならないよう、供給されていることを目標においた。実際そうでは、大阪市津守、中浜処理場の例をとれば総括酸素移動容量係数 K_{La} は $0.6 \sim 2.7 \text{ hr}$ の値が示されている。³⁶⁾ 本活性度の測定条件として常に汚泥の酸素吸収量を上廻るよう K_{La} を $20/\text{hr}$ 以上、溶存酸素濃度 1.0 ppm 以上に保つことにした。

一方基質との混合接触度の強弱（ここでは微視的混合を指す）もまた、反応速度に影響することが知られているが、好氣的微生物反応での混合かく拌には同時にエアレーションを伴うので単に混合因子だけを取り出すことは困難である。最近速度こう配 G 値との関係において混合かく拌の影響を定量的に論じようとする研究が進められている。³⁷⁾ いまはこうした解析に触れず、常に一定の規模、方法の混合条件を保つことにする。

2-2-6 活性汚泥濃度の影響

全体としての微生物反応速度が微生物濃度に関係することはいうまでもないが、微生物単位量当りの基質除去速度が微生物濃度に影響されるかどうかを検討しておく必要がある。すなわち、活性度の測定に際しあらかじめ一定の汚泥濃度に保つことは技術的に困難であり、任意の汚泥濃度で測定した場合においても単位汚泥量当りに換算した基質除去速度が変わらないことが望ましい。

従来から提出されている微生物反応速度式においては単位汚泥量当りの基質除去速度が基質濃度に関係し汚泥濃度に関係していないものが多いが F/M 比すなわち、単位汚泥量当りの基質量が関係しているという説もある。³⁸⁾ そこで汚泥濃度の影響に関しつぎの実験を行なった。

実験は基質濃度を一定にして汚泥濃度を変えた場合、および F/M 比を定にした場合について、単位汚泥当りの基質除去速度の比較である。実験に使用した基質は表-3-(9)の合成下水 A およびグルコースであり、基質の測定は便宜上 COD (KMnO_4 高温法) によった。実験装置は図-3-(4)の実験と同様、回分法 6 個がけ振とう培養装置で反応開始後 1 時間、2 時間後の遠心分離上澄水の基質濃度を測定し基質の減少速度を求めた。実験結果を表-3-(10), (11) に示す。

基質除去速度は反応開始時の初速度で比較するのが望ましいが、実際に初速度は測定し得ないので、反応開始後 30 分～2 時間後に除去された基質量から、汚泥 1 gr 当りの 1 時間に除去する基質量 (COD) mg でもって単位汚泥当りの基質除去速度とした。この実験は回分法なので基質濃度減少の影響は避けられないが、表-3-(10)の結果をみると単位汚泥当りの基質除去速度は汚泥濃度に関係せず大体一定している。この場合、汚泥が高濃度になるにしたがつて僅かながら単位汚泥あたりの除去速度が低下する傾向にあるが、これは汚泥が高濃度になる

表-3-100 単位汚泥の基質除去速度と汚泥濃度との関係

(基質濃度一定の場合)

A) D-Glucose

実験番号	汚泥濃度 ppm (S_0)	基質濃度 (COD)			基質除去速度	
		0時間	1時間後	2時間後	mg 除去 COD / gr SS · hr	
		ppm (a_0)	ppm (a_1)	ppm	$(a_0 - a_1) / S_0$	
1	610	159	149	121	16.3	
2	1220	160	140	127	16.4	
3	2440	161	123	105	15.6	
4	4880	160	86	50	15.2	
5	7320	158	54	11	14.2	
* 6	7320	2.8	30	45	-3.7	

B) 合成下水A

実験番号	汚泥濃度 ppm (S_0)	基質濃度 (COD)			基質除去速度	
		0時間	30分後	1時間後	mg 除去 COD / gr SS · hr	
		ppm (a_0)	ppm (a_{30})	ppm (a_1)	$2(a_0 - a_{30}) / S_0$	$(a_0 - a_1) / S_0$
7	120	183	180	176	50.0	58.3
8	240	181	175	166	50.0	62.5
9	480	181	169	156	50.0	52.1
10	720	181	162	140	52.7	56.9
11	960	183	158	131	52.1	54.2
12	1,440	184	147	110	51.4	50.7

* 基質添加せず

表-3-(II) 単位汚泥の基質除去速度と汚泥濃度との関係

(F/M比一定の場合)

C) D-Glucose

実験番号	汚泥濃度 ppm(S_0)	基質濃度 (COD)		F/M 比	基質除去速度
		0 時間	2 時間後	mg COD/gr .SS	mg 除去COD/gr SS.hr
		ppm(a_0)	ppm(a_2)	$1000(a_0/S_0)$	$(a_0 - a_2)/2S_0$
13	2,060	61	38	29.6	5.8
14	4,120	122	65	29.6	6.9
15	8,240	245	112	29.7	8.1
16	12,360	365	157	29.5	8.4
17	16,480	490	206	29.7	8.6

D) 合成下水A

実験番号	汚泥濃度 ppm (S_0)	基質濃度 (COD)			F/M比	基質除去速度	
		0 時間	2 時間後	4 時間後	mg COD/ gr .SS	mg 除去COD/gr SS.hr	
		ppm (a_0)	ppm (a_2)	ppm (a_4)	$1000 a_0 / S_0$	$(a_0 - a_2) / 2S_0$	$(a_2 - a_4) / 2S_0$
18	1,550	1,550	144	57	92.9	28.1	4.8
19	3,100	3,100	274	103	88.4	27.8	5.8
20	6,200	6,200	557	177	89.8	30.7	5.9
21	9,300	9,300	840	253	90.3	31.6	6.3
22	12,400	12,400	1,044	286	84.2	30.6	6.2

ほど全体としての基質除去量が増し 相対的に容器内の基質濃度が低下するので低基質濃度のため単位汚泥当りの基質除去速度が低下したものと解せられる。

一方、 F/M 比を一定にした場合についても、単位汚泥当りの基質除去速度は近似的には一致しているが、前者の実験とは逆に汚泥濃度が増すにしたがつて僅かながら基質除去速度が増大している。これは汚泥濃度の高い場合程 F/M 比が一定だから基質濃度も高くなり、高基質濃度のため基質除去速度が増大したためとみられる。

いま単位汚泥当りの基質除去速度が基質濃度 C に比例するものとすれば式— (3.6) , (3.7) が得られる。

$$\frac{1}{S} \frac{dc}{dt} = -K_2 C \quad \dots\dots\dots (3.7)$$

$$\frac{dc}{dt} = -K_2 C S \quad \dots\dots\dots (3.8)$$

S : 汚泥濃度, K_2 : 比例定数

一方単位汚泥当りの基質除去速度が F/M 比すなわち C/S に比例するものとすれば式— (3.8) , (3.9) が得られる。

$$\frac{1}{S} \frac{dc}{dt} = -K_3 \frac{C}{S} \quad \dots\dots\dots (3.9)$$

$$\frac{dc}{dt} = -K_3 C \quad \dots\dots\dots (3.10)$$

K_3 : 比例定数

式— (3.9) は総基質除去速度がただ基質濃度のみに関係し、汚泥濃度に関係であることを示している。

ところで表—3—IIIの結果は明らかに式— (3.9) には適合していない。また表—3—IIの結果は明らかに式— (3.7) に適合していない。したがってこれらの実験結果では全体の基質除去速度が汚泥濃度に関係であるか、あるいは比例するか明確な解答が得られていない。しかしながらこれらの実験の領域が基質濃度に関する一次反応の領域であるとはいえず、とくに表—3—IIIの実験では基質濃度が高く零次反応に近い状態と考えられるので、いま式— (3.8) , (3.10) から C に無関係な零次反応を考えると式— (3.11) , (3.12) が得られる。

$$\frac{1}{S} \frac{dc}{dt} = -K_4 \quad \dots\dots\dots (3.11) , \quad \frac{dc}{dt} = -K_5 \quad \dots\dots\dots (3.12)$$

K_4, K_5 : 比例定数

表-3-(10), (11)の結果はいずれも式(3.11)に対し適合するが、式-(3.12)にはしかなかった。

また一般の触媒反応式や酵素反応式などをみても、全体の反応速度は触媒量に比例し、単位触媒あるいは酵素量あたりの反応速度は触媒量や酵素量に無関係となつている。³⁹⁾など

これらの事実からいずれにおいても単位汚泥当りの基質除去速度が汚泥濃度に無関係であると解した。ただし、汚泥濃度が極端な高濃度や低濃度になるとその他の種々の因子が介在してくるので、実際の処理場での汚泥濃度などを考慮して一応1000 ppm程度の汚泥濃度を基準として活性度の測定を行なうことにした。

なお、実験に際し興味ある現象が見い出された。すなわち、対照として十分洗浄した汚泥に基質を加えないでエアレーションを続けた場合（好気性消化の初期に相当する）におけるCODの増加である。（表-3-(10), A), 実験6）この現象は非常に複雑であるが栄養条件の悪い状態で死滅した微生物の種々の細胞構成物質が体内の不活性状態で存在していた種々の分解酵素あるいは自家融解酵素（Autolytic enzyme）によつて分解され細胞外に溶出されるか、あるいは外部に存在する酵素によつて分解されるか不明であるがいずれにしても細胞内容物の放出がみられる。こうした現象は基質濃度の低い領域ですでに始まつていていると考えられ、低濃度域での基質除去反応現象を一そう複雑にしている。この問題については第4節、第5節であらためて検討する。

2-3 基質除去および代謝活性度測定条件の検討（そのII）

—— 基質濃度の影響 ——

2-3-1 基質濃度の影響に対する研究

活性度はいかなる基質濃度で測るのが妥当であるかは、測定条件設定における最大の難問である。周知のごとく、微生物による基質除去速度は基質濃度の関数であり、Monodによつて提案せられた1相説⁴⁰⁾とGarrett, Sawyer, Eckenfelderらによつて提唱せられた2相説²⁷⁾⁴¹⁾の仮説があるが、第1回国際水質汚濁研究会議におけるWilsonの研究⁴²⁾では1相説のより妥当なことを述べている。ともかく、こうした基質濃度と単位汚泥の基質除去速度との関係が①基質の種類や②活性汚泥の違いにより、いかなる関係が示され、そこに共通した法則性を見出し得るか否かを実験的に検討することが必要である。そこでまず、大型 Warburg 検圧計を用いて種々の基質について基質濃度と、単位汚泥の基質除去速度

との関係を O_2 吸収量より測定し、つづいて合成下水Aやグルコースを用いて種々の活性汚泥に対する基質除去速度と単位汚泥の基質除去速度との関係を O_2 吸収量より測定した。

2-3-2 種々の基質に対する基質濃度と単位汚泥の基質除去速度との関係

大型 Warburg の操作条件は振巾 5.3 cm, 振動回数 80 回/分であり, 亜硫酸ソーダで測定した KLa は $4.35 \sim 5.30 \text{ hr}^{-1}$ となっており, 反応に必要な酸素は十分供給されている状態である。Warburg 装置の特性については第4節4-2で詳しく論じる。

実験に使用した基質はグルコース, キシロース, アルギニン塩酸塩, 酪酸ソーダ, プロピオン酸, 下水と尿の混合物 (1:1), 合成下水A, 消化脱離液などである。また実験に使用した活性汚泥は京都市鳥羽下水処理場汚泥およびその培養汚泥である。基質濃度は1-2で述べたように BOD_5 で統一し, 各濃度における O_2 吸収速度は検圧計の安定するのをまつて基質を加えた場合の O_2 吸収一時間曲線と基質を加えない汚泥の自家呼吸による O_2 吸収一時間曲線を求め, その差より汚泥 1 g, 1 時間当りの実質酸素吸収量 (Net Oxygen Uptake) mg 数であらわした。

実験の温度は 20°C , pH は磷酸緩衝液で 7.0 に調整し, 窒素源として $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 無機源として BOD きしやく液中の無機塩を調整して加えた。得られた結果を図-3-(6)に示す。

図-3-(6)の結果から, 明らかなように, 単位汚泥の実質酸素吸収速度は基質濃度の関数であり, いずれの場合も基質濃度の増加にしたがつて O_2 吸収速度が増加し, 濃度がある程度増加するとこう配がゆるやかになり, 基質濃度に関係ない零次反応域となる。ここでは図示していないが, さらに濃度が増すと最大酸素吸収速度を示す点を経てそれ以上では逆に O_2 吸収速度の低下が認められる。こうした現象の速度論的な解析は第4節で論じるが実験結果の範囲からでは汚泥の種類や基質の違いにかかわらず, O_2 吸収速度の安定する (濃度の変化によつてあまり変らない) 濃度域 (プラトー域) は $1,000 \sim 1,500 \text{ ppm}$ (BOD_5) 付近となつている。ただ図中5) のプロピオン酸の場合では最大酸素吸収速度は 150 ppm であり, それ以上の濃度では O_2 吸収速度が落ちている。この例では pH の調整が十分でなく, $10,000 \text{ ppm}$ (BOD_5 として) の pH は 5.2 であつたので, pH の影響が強く作用しているためと考えられる。

結局, 活性度測定のために選ぶべき基質濃度はそれぞれの基質について, 基質濃度により基質除去速度があまり変わらないプラトー域で行なうことが必要であり, そのことによつて濃度の影響による測定値の変動はさけられ, 真の浄化能力の比較ができる。実験の結果から一般的

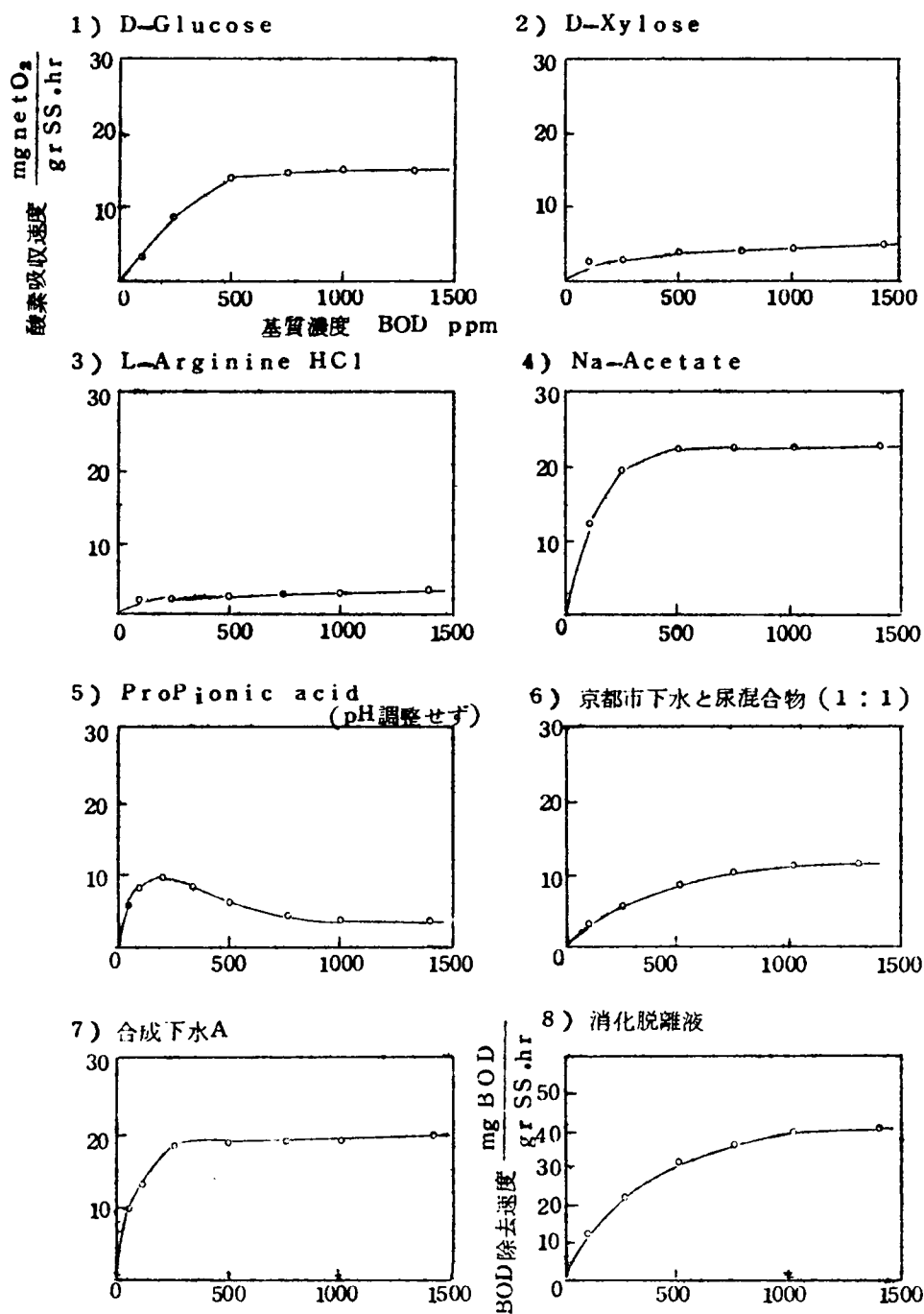


図-3-(6) 基質濃度と単位汚泥の酸素吸収速度との関係

について BOD_5 1,000~1,500 ppm がその濃度域であることが示された。したがって一応活性度測定の基質濃度は BOD_5 1000~1500 ppm を基準としておく。しかしながら廃水の性質によりこの関係を変える必要があるから濃度と単位汚泥の基質除去速度の関係が明らかでない場合には実験によつてその傾向を求め基準濃度を決定せねばならない。とくに廃水中に阻害剤が含まれているときには高濃度になれば阻害剤濃度も高くなるのでその位置は左にずれてくる。

2-3-3 同一基質に対する種々の活性汚泥の基質濃度と単位汚泥の基質除去速度との関係

基質濃度と単位汚泥の基質除去速度との関係が活性汚泥の種類によつてどのように変わるかその実態を把握することは重要である。すなわち一般に a という活性汚泥と b という活性汚泥のある基質に関する単位汚泥当りの基質除去速度がそれぞれ $f_a(c)$, $f_b(c)$ (c は基質濃度) であらわされ、常に

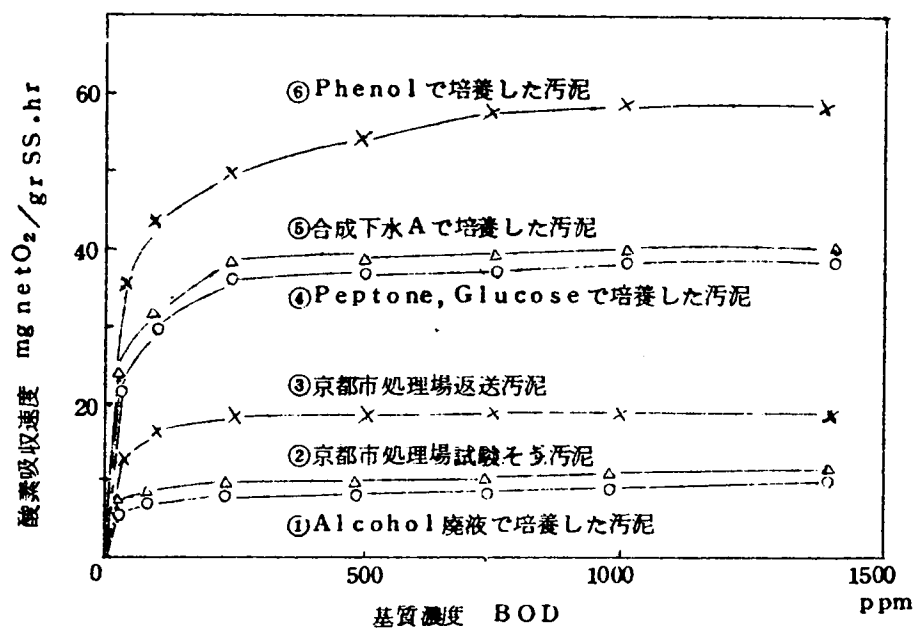
$$f_a(c)/f_b(c) = \text{一定} \dots\dots\dots (3.13)$$

の関係が見い出されるならば、汚泥 a および b 中に含まれるその基質の代謝に関する活性部分、すなわち Active Mass (酵素系の動力学的特性、あるいは関係する微生物の性質を意味する) の性質が同じであり、その比 $f_a(c)/f_b(c)$ は汚泥 a および b 中の Active Mass の量の相対的な比をあらわしていることになる。したがつて式 (3.13) が成立するならばある特定の基質濃度 C_0 で測定した汚泥 a および b の基質除去速度 $f_a(C_0)$, $f_b(C_0)$ より求めた比 $f_a(C_0)/f_b(C_0)$ はその基質代謝に関する汚泥 a および b の Active Mass の相対的な比をあらわしていることになり、示標の意義は大きい。

実験は式 (3.13) が成立つかどうか検討することにある。実験に使用した基質は合成下水 A およびグルコースであり、活性汚泥としては京都市烏羽下水処理場の返送汚泥、試験そう汚泥、アルコール廃液で培養した汚泥、合成下水 A で培養した汚泥、グルコース・ペプトンで培養した汚泥、フェノールで培養した汚泥などである。実験は 2-3-2 と同様 Warburg 検圧計を用いた実質酸素吸収量の比較である。実験結果を図 3-(7) に示す。

実験結果をみると厳密な意味では種々問題があるが酵素反応で認められている式 (3.12) の原則が活性汚泥のような混合微生物集団においても近似的に成立することがうかがえる。実験データが少ないので式 (3.13) が普えん的な一般則であると認めるには早計であるが、一応式 (3.13) が成立するという原則に立つて以後の検討を進めていくことにした。

1) 基質：合成下水



2) 基質：D-Glucose

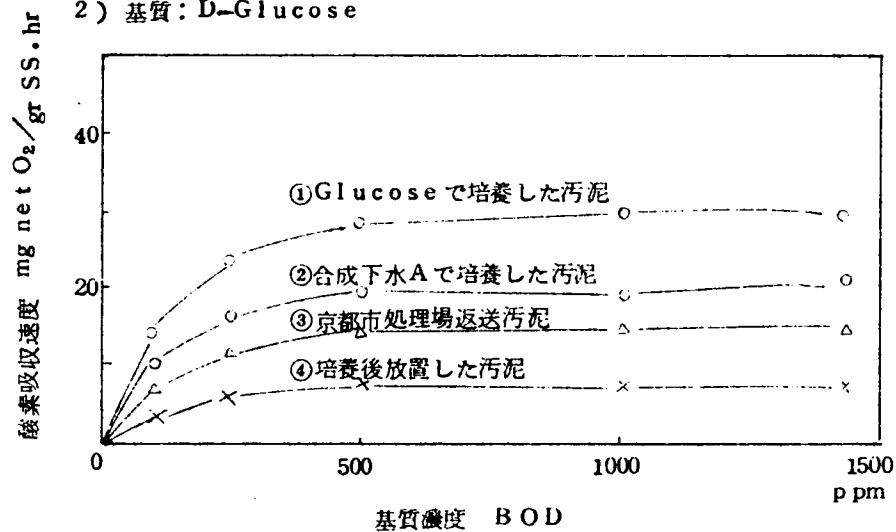


図-3-7 種々の活性汚泥の同一基質に対する酸素吸収速度と基質濃度との関係

2-4 基質除去および代謝活性度測定条件の検討 (そのⅢ)

基質除去速度と基質代謝にともなう酸素吸収速度との関係

2-4-1 基質消費と基質代謝との問題点

活性汚泥によつて除去された溶解性の有機物は、①微生物表面への吸着、②細胞内部への吸収、③細胞内部での代謝の3段階を経て利用される。①は溶液中の基質の減少量より、③は代謝にともなう酸素吸収量や炭酸ガス発生量より測定される。①の表面吸着量は必ずしも②の内部吸収量と等しくないが除去された基質のほとんどすべてが物質代謝を受けるものとみた場合において、消費された基質のうち体合成に利用される部分と酸化分解される部分との比率が反応の全期間を通じて常に一定であり、かつその割合が明らかな場合には分解速度か体合成速度か、いずれか一つの速度を測定することによつて他の反応速度を推定することができる。

そうしてある与えられた基質について、合成と分解に利用される割合は反応の全期間を通じて近似的に一定とみなし汚泥の増殖と基質消費に関する多くの速度式が提出されている。²⁷⁾ しかしながら現実には①→②→③の反応には反応おくれがあり、とくに①→②の反応には細胞質膜の透過性 (Permeability) が重要な役割を有しており、この部分で遅延がおこることがある。この細胞質膜の透過には Permease という透過酵素の存在が想定せられ、⁴³⁾ 一般の酵素と同様基質に対して特異的に働き、代謝系の酵素と別個のものとして区別されている。したがつてある基質に対して、その代謝酵素が存在していてもその Permease の欠除のため代謝が阻害されることがある。たとえばグルコースを好氣的に分解する微生物は当然その分解経路上のグリセリンやTCA回路上の有機酸を分解する酵素を有しているにかかわらず、外部からグリセリンや有機酸を与えると分解が進行しないことがある。その1例として図-3-1(1)の(10)、グリセリンのBOD-時間曲線における最初の1日目のLag がそれであると考えられる。

Downingらは除去されたBOD₅ 物質のうち汚泥中に貯えられる割合 a はエアレーション時間に関係し、式-(3.14) の関係のあることを認めている。⁴⁴⁾

$$a = 0.1 + 0.9 t^{-\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (3.14)$$

a : 除去されたBOD₅ 物質のうち汚泥中に貯えられた割合、

t : エアレーション時間 (hr)

このことは汚泥への基質の吸着と基質の分解との間に時間のずれがあることを示している。

また、一般に Biosorption と呼ばれている浄化の初期における急激なBODの減少

は浮遊物BODの吸着除去によるところが大きい、溶解性の有機物に対しても急速な吸着作用があるという説⁴⁵⁾とそうでないという説⁴⁶⁾があり、明確な解答が得られていない。

このように基質の除去と代謝との関係については不明な点が多いのでその実態を明らかにして両者の関係を明確にしておく必要がある。

2-4-2 酸素吸収量測定 of 生化学的意義

酸素の吸収が代謝活動に由来していることは明らかであるが、活性汚泥に基質を加えた場合に示される O_2 吸収量は①基質の分解代謝によるもの、②基質の構成代謝（体合成）によるもの、および③活性汚泥の自家呼吸によるものから成り立っている。①は基質の完全酸化に必要な酸素であり、②は基質から細胞合成に至るまでに必要な酸素であり、細菌の元素組成が一般に $C_5H_7NO_2$ であることから推定することができる。また③はすでに汚泥体内に貯蔵されていた細胞内部基質の分解代謝によるものである。

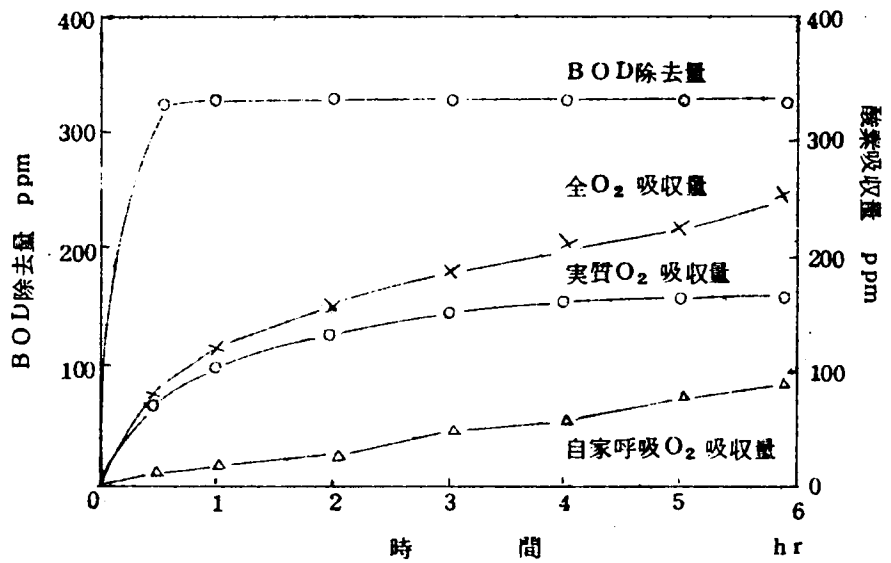
ところで基質の除去と分解代謝の関係を O_2 吸収から知るためには①および③による O_2 吸収量を正確に把握しなければならない。②に比べて①の値は低く時には負の値を示すところもある。また O_2 吸収から①、②の合計量である物質代謝量を測定するためには少なくとも③の値を知らねばならない。一般に基質を加えない場合の汚泥の O_2 吸収量は③の自家呼吸量として取りあつかわれている。しかしながら基質を加えた場合の自家呼吸量が基質を加えない場合の自家呼吸量に一致するかどうかということは問題となつてゐる。これは1種の代謝選択

(Metabolic Selection) の問題であり、2種以上の基質が存在するときいずれの基質が優先的に代謝されるか、あるいは同時に平行して消費されるかということである。自家呼吸に関してはこの問題は未解決であるが、たとえ基質を加えた場合の全酸素吸収量より基質を加えない場合の自家呼吸量を引いた値が、加えた基質の代謝の結果吸収された酸素量と等しくなくても、その値が現実的に基質の添加によつて生じた O_2 吸収の変化量であるから、一応この値をもつて加えた基質の物質代謝（主として分解代謝）による酸素吸収量（実質酸素吸収量）として取りあつた。

2-4-3 基質除去量と酸素吸収量との測定

2-4-1で述べた基質の除去と基質の代謝との間の疑問点を明らかにするため、基質の除去量と基質の代謝量との関係を測定した。実験は基質として合成下水Aを用い、フラスコ容量200ml、液量28mlの大型Warburg検圧装置により、一方で O_2 吸収速度を測定し、一方で容器内の基質減少量をBOD₅で測定した。得られた結果を図-3-(8)に示す。

- (1) BOD初濃度: 345 ppm, 活性汚泥濃度 1510 ppm
基質: 合成下水A



- (2) BOD初濃度: 463 ppm, 活性汚泥濃度 830 ppm
基質: 合成下水A

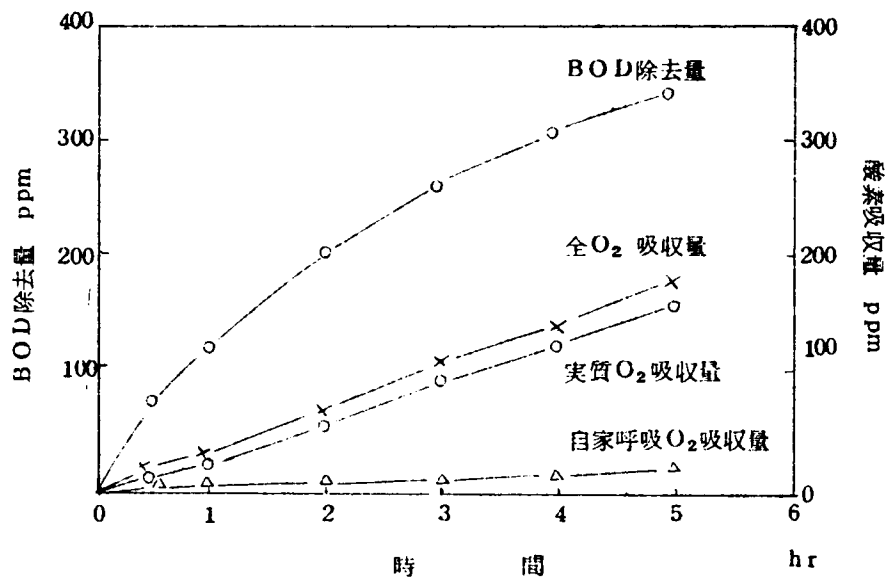


図-3-(8) BOD除去量と酸素吸収量との関係

この結果をみると(1)ではBODの除去は初期の約30分ではほぼ完了している。これに対し実質酸素吸収量 (net oxygen uptake) は3~4時間まで増加しその後一定している。すなわち、(1)ではBODの除去とそれに続くO₂ 吸収によつて示される代謝活動との間に明らかに時間のずれがあることが明瞭に示されている。一方(2)ではBODの除去量はほぼ同じ速度で5時間まで増加しており、これに平衡して実質O₂ 吸収量もまた同じ速度で増加している。つまり基質の除去と基質の代謝がほぼ平衡して進行している例である。

秋山らは活性汚泥においてグリシンおよびアラニンを用いて基質の消費と実質O₂ 吸収量との関係をしらべ、グリシンでは基質の除去とO₂ 吸収とに時間的なずれがあり、アラニンでは両者の関係がほぼ平衡になっていたことを報告している。⁴⁷⁾

2-4-4 考察と結論

結局、基質の除去と基質の代謝とはほぼ平衡的に進行する場合と、基質の代謝が基質の除去におくれ時間的なずれを生じる場合との2つの場合が存在するということである。この現象は基質の種類によつて認められるとか認められないとかいう性質のものではなく、汚泥の発育相の相違によるものと考えられる。すなわち、基質が十分にあり、代謝活動の活発に行なわれている対数増殖期には基質の吸収と代謝とがほぼ平衡に保たれ、両者の間にはほぼ一定の関係が存在する。しかしながら外部基質が減少し基質の補給が絶たれ、体内貯留物質が減少する時期には代謝能力に比して基質除去能力が増大する。この現象はさらに第3節3-3に示す微生物反応が進行する過程における活性度の変化の図(図-3-13の4)をみれば、そう明瞭に認められる。

したがって基質除去能力と基質代謝能力を別個に測定することが意義を有し両活性度の測定が必要である。

2-5 活性度測定装置としての大型 Warburg 検圧装置と活性度の表示

2-5-1 大型 Warburg 検圧装置の特長

活性度の測定装置として種々の装置が考えられる。たとえば基質除去(BOD除去)活性度は容量1~2ℓの小型散気装置を用いて2-2から2-4までに検討してきた操作条件下における液中のBOD減少量から測定できる。著者は基準として大型 Warburg 検圧計を用い、実質酸素吸収量を測定することにより、基質代謝(呼吸)活性度を、その反応容器中のBODの減少を測定する(容器内の液量が28mlあるのでBODの測定が十分可能である)ことにより基質(BOD)除去活性度を求めた。わが国では活性汚泥に対する大型Warburg装置

の使用は初めての試みであつたので製作した装置の特長を簡単に記す。

反応フラスコ容量は約200 ml で従来の標準型に比して約8～10倍であり、側室15 ml、副室10 ml よりなっている。その概要を図-3-(9)に示す。

反応フラスコ、容量約200 ml

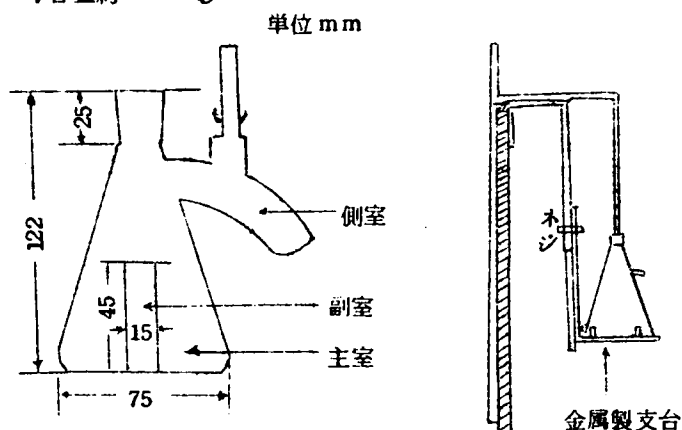


図-3-(9) 大型Warburg 検圧装置の反応フラスコとマンノメーター、フラスコ支台

容器を大きくした理由は ①活性汚泥のようなフロックの大きいけん濁液ではサンプル量ができるだけ多くしてサンプル誤差を少なくすることが必要である。従来の容器ではサンプル量1～2 ml であるのに対し、本容器では約30 ml である。②反応液量が多いので O_2 吸収量測定後、容器内の基質量や汚泥量の測定が可能となる。などである。

振とうは弧運動振とうで、振動数は60、80、100、130回/分の4段切り換えが可能である。また、振巾は33～60 mm まで変化させることができる。マンノメーターは既成の標準品を用い、反応容器を保持するために金属性の支持板を設けた。また恒温そうは直径60 cm の円形で14本のマンノメーターが同時にセットできる。

2-5-2 大型 Warburg 検圧装置の操作条件の検討

主室、副室、側室への液量と振動回数、振巾との相互関係を検討した結果、振巾：5.3 cm、振動数80回/分、主室液量28 ml、側室2 ml、副室KOH 2 mlを基準操作条件とした。本装置による振動数と亜硫酸ソーダで測定した総括酸素容量係数 K_{La} との関係は表-3-(12)

のようになっている。

表-3-12 大型 Warburg 検圧計の振動数と総括酸素容量係数 (K_{La})

温 度 $^{\circ}\text{C}$	振 巾 mm	振 動 数 回/分	K_{La} hr^{-1}
20	53	60	43.5 ~ 53.0 50.9 (平均)
20	53	80	54.0 (~)
20	53	100	96.9 (~)

また、活性汚泥の調整法を検討するため、まず活性汚泥混合液を遠心分離して (4,000 rpm, 3分間), 上澄液と遠心沈殿汚泥とに分けそれぞれの基質代謝能力を測定した結果、遠沈汚泥部が圧倒的に代謝能力が高いことがわかった。(20~40倍) さらに遠沈汚泥の洗浄回数と自家呼吸能力との関係をしらべた結果、1回以上の洗浄では自家呼吸能にあまり変動のないことがわかった。したがって活性汚泥の調整には、遠心分離 (4,000 rpm, 3分間), BOD希しやく液で1回洗浄, を用いることにした。

2-5-3 活性度測定のための大型 Warburg 検圧装置の操作条件

活性度測定のための大型 Warburg 装置の操作条件をまとめるとつぎのようになる。

反応容器: 200 ml,

主室: 活性汚泥液 26 ml, 側室: 基質 2 ml,

副室: CO_2 吸収用 20% KOH 2 ml, ろ紙,

振巾: 5.3 cm, 振動数 80回/分

装置の K_{La} (亜硫酸ソーダ法): 43.5 ~ 53.0 / hr

恒温水そうの温度: 20 $^{\circ}\text{C}$

pH: 7.0 (1/10 N 磷酸緩衝液)

活性汚泥の調整: 汚泥混合液を遠心分離, 汚泥を1回洗浄

こうした小型装置の反応条件は実際そうと異なるが、活性度はそれぞれの汚泥の性質を比較する相対尺度であるから本装置によつて十分活性度測定の目的は達せられる。なお第4節4-2で述べるように本装置で得られたデータは小型せん回流式エアレーション装置でのデータとよい一致をみている。

2-5-4 活性度測定条件と活性度表示の要約

以上検討した活性度測定条件および活性度の表示を要約すればつぎようになる。

1) 活性度の測定

温度：20°C …… BOD₅ 試験法，わが国の下水処理場の平均水温を参照

pH：7.0 …… 一般微生物反応の最適 pH 7.0～7.5，あるいはエアレーションタンク放流水の平均 pH 参照

酸素供給率：K_{La}，10/hr 以上 ……酸素が制限因子にならないよう十分に供給することを目標とする。

溶存酸素濃度：1.0 ppm以上維持

混合かく拌の条件：常に同じかく拌条件を保つこと，Warburg 装置では振巾 5.3/分，振動数 80 回/分 …… 定量的な表示が困難である。

活性汚泥濃度：一応の基準として 1,000 ppm 前後に保つこと …… 単位汚泥当りの基質除去速度は汚泥濃度に関係であるので汚泥濃度をコントロールする必要があるが，実際その汚泥濃度をも考慮して一応定めた数値

基質濃度：BOD₅ で表示，基質除去速度が基質濃度にあまり影響しない濃度域を選ぶ。通常 BOD₅ 1,000～1,500 ppm の間の値をとる。
あらかじめ測定対象基質についてその濃度域を知っておく必要がある。

測定時間：基質 (BOD) 除去活性度は 30 分，代謝 (呼吸) 活性度は 1～2 時間。

2) 活性度の表示

活性度は種々の活性汚泥の汚濁性有機物浄化能力を評価する統一的な尺度であつて h_r^{-1} の次元をもつ。活性度には浮遊物吸着除去能力，溶解性有機物の除去能力，代謝能力，あるいは活性汚泥の沈降性能などがあるが，溶解性有機物の除去，または代謝能力を対象に取りあげた場合，活性度はつぎのように表示する。

(1) 活性度は測定を行なつた汚水，または基質に対する活性度とする。

(2) 基質除去能力は BOD 除去能力であらわし，基質 (BOD₅) 除去活性度と称する。また基質代謝能力は実質酸素吸収量であらわし，基質代謝 (呼吸) 活性度と称する。

(3) 基質除去活性度は汚泥 1 g，1 時間当りに除去した BOD₅ mg 数，代謝 (呼吸) 活性

度は同じく汚泥 1 g, 1 時間当りの実質 O₂ 吸収 mg 数であらわす。

- (4) 汚泥の活性度は初速度で測定するのが好ましいが、これは正確に求めることは困難であるので、基質除去活性度は最初の 30 分間における BOD₅ 除去量から 1 時間当りの除去速度に換算し、基質代謝（呼吸）活性度は検圧計により 1～2 時間までの O₂ 吸収時間曲線を求め（基質を加えた場合と加えない場合について）その差より最初の 30 分間における O₂ 吸収速度を求め 1 時間当りの実質酸素吸収量を計算する。

第 3 節 種々の汚泥の活性度と微生物反応の進行する過程における活性度の変化

3-1 種々の汚泥の活性度

第 2 節で検討した測定法に基づき、これまでに測定を行なってきた種々の培養汚泥の基質除去活性度および代謝（呼吸）活性度を表-3-(13)に示す。

表-3-(13) 種々の活性汚泥の活性度

基質濃度 1,000～1,300 ppm (BOD₅), 温度 20 °C, pH 7.0,

活性汚泥の種類*	基質の種類	基質代謝（呼吸）活性度		基質 (BOD ₅) 除去活性度	
		mg netO ₂ /grSS.hr	mgnetO ₂ /grVSShr	mgBOD ₅ /grSShr	mgBOD ₅ /grVSShr
京都市処理場返送汚泥	D-Glucose	9.0	12.0		
培養汚泥（合成下水A）	"	14.5	18.1		
京都市処理場試験そう汚泥	D-Xylose	1.5	2.6		
培養汚泥（D-Xylose）	"	12.0	26.7		
京都市処理場返送汚泥	L-Arginine HCl	2.8	4.4		
培養汚泥（合成下水A）	Na-Acetate	22.5	28.7		
京都処理場返送汚泥	京都市下水し尿（1:1）	10.5	16.5		
"	合成下水 A	19.0	29.9		
" 試験そう汚泥	"	12.0	16.0		
培養汚泥（Alcohol廃液）	"	11.5	14.0		
(Glucose, Peptone)	"	40.0	49.1		
(Phenol)	"	60.0	61.0		

(つづき)

培養汚泥 (合成下水A)	合成下水A	4 0.0	5 1.3		
"	"	2 1.0	3 9.4		
"	"	6 6.0	9 5.0	6 7.5	9 7.2
"	"	6 7.5	7 6.4	2 3.7	2 6.8
好気性処理の汚泥 (10日)	"	2 7.6	3 2.2	2 2.9	2 6.7
嫌気性処理の汚泥 (10日)	"	7.5	8.0	1 0.9	1 1.7
京都市処理場ばつ気そう汚泥	都市下水と合成下水A			9 0	1 3.7
"	"			1 2.4	2 1.9
"	"			1 5.9	2 6.5
培養汚泥 (合成下水A)	D-Glucose			4 2.0	
"	D-Xylose			9 5	1 0.2
"	L-Arginine HCl			6 0	
"	Na-Glutamate			7 0	
"	Na-Acetate			2 6.5	
"	Na-Propionate			4 5.0	
"	尿 **			1 5.0	
"	消化脱離液			2 4.0	
"	合成下水A	5 3		4 1.0	
"	"	6 0		3 6.0	
"	"	6 8		2 5.0	
"	"	6 2		2 2.0	
培養汚泥 (pH, 2.0 合成下水A)	合成下水A	3 2			
"	"	1 3		1 6.5	
(pH, 9.0 合成下水A)	"	3 0			
"	"	2 6		1 2.5	
(pH, 11.0 合成下水A)	"	4 0			
"	"	2 2		1 9.9	
培養汚泥 (D-Glucose)	D-Glucose	7 0			

培養汚泥 (D-Glucose)	D-Glucose	6 0			
" (D-Xylose)	D-Xylose	4 8			
" (D-Xylose)	"	7 7			
" (Starch)	Starch	2 1.5			
" "	"	5 1			
" (Sucrose)	Sucrose	1 0.5			
" "	"	3 8			
" (Na-Glutamate)	Na-Glutamate	8 0			
" "	"	4 0			
" (Poly Peptone)	Poly Peptone	1 1 0			
" "	"	9 7			
" (Casein)	Casein	3 7			
" "	"	5 0			
" (Egg Albumin)	Egg Albumin	5 1			
" "	"	4 0			
" (Glycine)	Glycine	1 2			
" "	"	4 0			
" (Glycerine)	Glycerine	7.0			
" "	"	6 0			
" (Na-Oleinate)	Na-Oleinate	1 0 0			
" "	"	7 0			
" (NH ₄ -Acetate)	NH ₄ -Acetate	8 6			
" "	"	5 0			
" (Na ₂ -Succinate)	Na ₂ -Succinate	8 1			
" "	"	4 0			
" (n-Butyl Alcohol)	n-Butyl Alcohol	6 4			
" "	"	6 0			

* 同種の汚泥は必ずしも同じ汚泥を意味していない。それは基質の負荷や培養時間など種々の培養条件が異なっているからである。

** BOD₅ 5 0 0 ppm

この結果をみると種々の条件で培養した汚泥の活性度は基質の種類や汚泥の相違によりかなり大きく異なっている。基質除去活性度の最高は合成下水Aで培養した汚泥の合成下水Aに対する活性度で $675 \text{ mg BOD}_5 / \text{gr SS} \cdot \text{hr}$ を示し、最低は L-Arginine に対する $60 \text{ mg BOD}_5 / \text{gr SS} \cdot \text{hr}$ となつている。一方、代謝（呼吸）活性度では最高は polypeptone に対する 110 、最低は L-Arginine に対する 2.8 （いずれも $\text{mg net O}_2 / \text{gr SS} \cdot \text{hr}$ ）である。ここで表中、汚泥の種類の間は必ずしも同一の汚泥を意味していない。それは基質負荷や培養時間などの培養条件が異なっているからである。異種の汚泥の異種の基質に対する活性度の比較はあまり意味を持たないが同一基質に対する種々の汚泥の活性度の比較は意義を持つ。いま合成下水Aに対する種々の汚泥の活性度を比較してみると基質除去活性度では $117 \sim 675 \text{ mg BOD}_5 / \text{gr SS} \cdot \text{hr}$ であり、いずれも基質の性質からみてその基質に十分馴致されている汚泥とみられるが最高と最低との間に 5.8 倍の開きがある。一方、代謝（呼吸）活性度では $7.5 \sim 68 \text{ mg net O}_2 / \text{gr SS} \cdot \text{hr}$ であり、最高と最低との間は 9.1 倍の開きとなる。このように汚泥の種類によつて同一基質に対する活性度にも大きな違いがあることがわかる。とくに京都市烏羽下水処理場を例にとつた実施設の活性汚泥は 12 や $19 \text{ mg net O}_2 / \text{gr SS} \cdot \text{hr}$ というような低い値を示しているに対し、培養汚泥では 100 前後の高い値を保ち得ることからして、処理操作の運営管理技術の改善によつて高い活性度を維持できる可能性を残している。

また、これらの表に示された値から基質除去および代謝活性度を比較してみると基質除去活性度／基質代謝活性度比は $3.5 \sim 14.5$ 平均 7.2 となつている。除去 BOD_5 のうち、代謝のために必要な酸素がその $1/2$ とみると $\text{gr 除去 BOD}_5 / \text{gr 消費 O}_2$ の比は 2.0 となるから上述の値は基質の除去と代謝との間に時間のずれがあることを示している。

なお、参考までに文献 (46) (48) よりまとめた種々の汚泥の種々の基質に対する汚泥 1 g 1 時間当りの実質酸素吸収量を表示すれば表-3-14) のようになる。

この値の測定条件は $\text{pH } 7.0$ 、温度 20°C 、（糖類に関しては不明）であるが、基質濃度がまちまちであり、混合かく拌の条件も一定していないので定義した基質代謝活性度ではなく、正確な汚泥の比較とはならないが参考資料に提供した。ここで基質濃度は原典では重量濃度で示しているが、実測ならびに Research Committee of Federation of Sewage & Industrial Wastes Association の報告⁴⁹⁾の資料をもとにしてすべて BOD_5 に換算してあらわした。

表-3-14 各種汚泥の種々の基質に対する単位汚泥，単位時間
あたりの酸素吸収量の比較（文献^{46),48)}より整理）

測定装置 Warburg 検圧計

活性汚泥の種類	基質の種類	基質濃度 (BOD ₅)	酸素吸収量 mg net O ₂ gr SS.hr
培養汚泥 (D-Glucose) 無機塩類	多糖類 Starch	400 ppm	19.2
"	Glycogen	"	9.6
"	Dextrin	250	9.6
"	Raffinose	340	6.4
"	Melibiose	350	12.9
"	Maltose	340	38.6
"	Sucrose	350	38.6
"	Lactose	300	9.6
"	6炭糖 D-Fructose	320	37.9
"	D-Glucose	320	42.0
"	Galactose	320	37.5
"	Mannose	320	37.5
"	5炭糖 Ribose	320	6.4
"	Xylose	320	9.6
" (Methanol)	Methanol	600	44.0
"	formic acid	500	3.0
"	formaldehyde	500	3.0
" (Ethanol)	Ethanol	750	54.5
"	Acetaldehyde	635	21.8

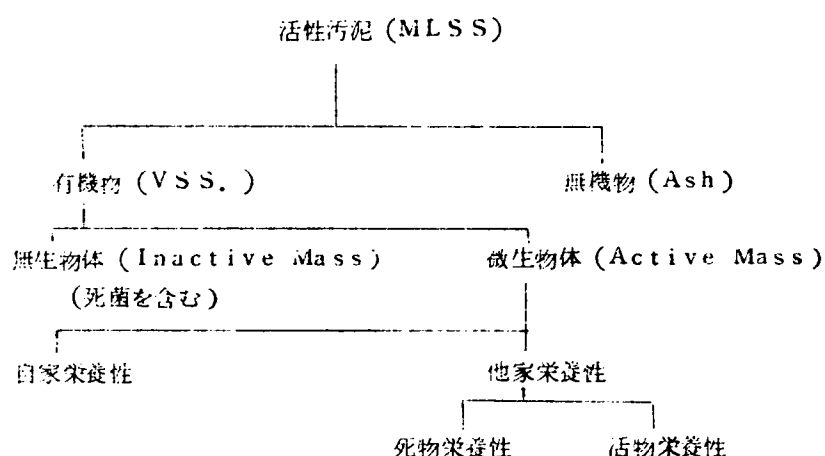
培養丙酮 (Ethanol)	Acetic acid	390	38.2
(Propanol)	Propanol	750	50.0
"	Propionaldehyde	550	34.6
"	Propionic acid	500	25.0
(Iso Propanol)	Isopropanol	750	12.7
"	Propionic acid	500	7.6
"	Propionaldehyde	550	7.6
"	Aceton	800	5.1
(n-Butanol)	n-Butanol	1000	37.5
"	Butylaldehyde	800	25.2
"	Butyric acid	445	37.5
(Isobutanol)	Isobutanol	450	24.2
"	Isobutylaldehyde	425	16.1
"	Isobutyric acid	300	16.1
(2-Butanol)	2-Butanol	900	30.5
"	2-Butanon	1070	15.2
"	Butylaldehyde	800	3.8
"	Butyric acid	445	22.9

3-2 基質 (BOD) 除去および代謝 (呼吸) 活性度と他の活性表示指標との関係

3-2-1 他の活性表示指標

活性汚泥の構成成分を分類してみると表-3-15のようになる。

表-3-15 活性汚泥の構成



工学的にみて最も簡単な活性汚泥の浄化能力の比較はMLSS濃度の比較によつて行なわれている。さらにもう少し正確には汚泥の有機物部分を示すVSSが使われている。しかしながらVSSの中にも無生物体と微生物体とがあり、これは活性化部分 (Active Mass) と不活性部分 (Inactive Mass) とに分けた表示法がとられているが、それが現実にどのような方法で測定しどのような能力の評価を行なうのか確かでない。

(1)は微生物体窒素である。一般に細菌の増殖と細菌体窒素の増加との間に密接な関係があり、Hershey らは大腸菌において呼吸活性と菌体窒素量との間に全く一定の関係のあることを認めている。⁵⁰⁾ 汚泥の活性度指標の1つとして汚泥窒素量の測定は有力視されているが、測定された窒素が無生物体の窒素や細胞壁などの不活性部分の窒素なども含んでいるので汚泥中の窒素が真のActive Mass を表示していることにならないという説もある。⁵¹⁾ ②は酵素活性度の測定である。脱水素酵素は有機物の生物酸化における最も重要な酵素であり、種々の細菌でその活性度が測定されているが、2-1-2で少し触れたように活性汚泥においても脱水素酵素活性の測定が行なわれ注目を集めている。²⁹⁾ そこでは基質としてグルコースを用いた場合の脱水素酵素活性が測定されているが、基質の種類や基質濃度の影響などをしらべ測定条件

をさらに詳しく検討することが必要である。③はRNA (Ribo Nucleic Acid) 量である。これは微生物の発育と密接な関係があり、増殖期の細胞のRNAは休止期の細胞に比して著しく大きく、対数増殖期ではRNA量と蛋白質合成速度との間に一定の量的関係の³³⁾あることが認められている。

その他汚泥中の磷酸量や汚泥の酸化還元電位なども代謝活動と密接な関係があるので、活性度示標として利用される可能性を含んでいる。

本項3-2では基質除去および代謝(呼吸)活性度と上述の示標との関係個々について直接追求していないが、汚泥量(MLSS)の簡易測定法、VSSと代謝(呼吸)活性度、あるいは汚泥の自家呼吸速度と代謝(呼吸)活性度との関係について若干の検討を行なった。

3-2-2 活性汚泥量の簡易測定法

本法は活性度と直接の関係はないが、活性度測定に必要な汚泥量を知るための簡易測定法である。これは遠心圧密状態における汚泥容量から汚泥乾燥重量を推定する方法であり、Packed Volume 法とよばれている。圧密汚泥の理論的な解析に関しては川島の報告がある。⁵²⁾ 著者は図-3-10に示す底部に目盛を入れた遠沈管を製作しエアレーションタンク内の活性汚泥を対象にして試料50mlを採り、一定の条件で遠心分離を行ない底部に集められた汚泥容積と汚泥乾燥重量との関係をしらべた。

実験対象の活性汚泥は京都市鳥羽下水処理場汚泥であり、一部に神戸市中部下水処理場の汚泥が加わっている。使用した遠心分離器はKokusan H-100型であり、50の試料について、回転数1000~4000rpm遠沈時間1~10分の範囲で求めた汚泥容量%と汚泥乾燥重量(下水試験法 遠心法)との関係は表-3-10に示すような直線関係が得られた。

これらの値は最小自乗法で求めた汚泥重量の汚泥容量に対する回帰直線である。回転数の大きい程、遠沈時間の長い程、完全に圧密に近づくが回転数3,000rpm 遠沈時間3分でほぼその目的が達せられるので、No.4の回転数

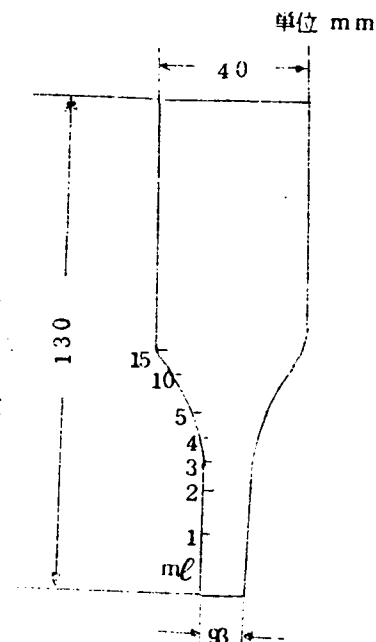


図-3-10 汚泥容量 (Racked Volume) 測定用遠沈管

表-3-10 遠心圧密汚泥容量と汚泥乾燥重量との関係

京都市烏羽下水処理場および神戸市中部下水処理場活性汚泥

試料数 50

KoKusan 遠心力沈殿器 H-100D型

遠心半径 24.5 cm

番号	回転数 rpm	遠心時間 (分)	汚泥乾燥重量 (Y_{ppm}) と汚泥容量 ($X\%$) との関係
1	1,000	3.0	$Y = 606x + 150$
2	2,000	5.0	$Y = 833x + 150$
3	3,000	1.0	$Y = 931x + 150$
4	3,000	3.0	$Y = 1,000x + 150$ (3.15)
5	3,000	7.0	$Y = 1,081x + 150$

3000 rpm, 遠沈時間3分を基準測定条件に選んだ。この場合の相関係数は0.97であり、高度の相関が認められた。このように遠心圧密汚泥量と汚泥乾燥重量との間に一定の関係のあることから、汚泥重量は遠心分離器を用いた汚泥容量の測定から推定できた。しかしながら、汚泥の性質により直線のこう配が変わることも考えられるから、各地の汚泥についてそれぞれその特性を把握することが必要である。

3-2-3 活性度とVSS

表-3-15に示したようにVSSは汚泥中の有機物部分の重量を示しているが、その中には無生物体も含み、さらに微生物体においても微生物の種類やその状態によつて基質利用度が異なるので当然VSSと活性度とが一致しないことが考えられる。

表-3-13には単位VSS当りの基質(BOD)除去活性度および代謝(呼吸)活性度を示したが、その値は基質除去活性度で117~972 mg BOD/g r VSS・hr, 代謝(呼吸)活性度は2.6~102.0 mg net O₂/g r VSS・hrであり、VSSが同じであつても両活性度が大きく変動している。すなわち、VSSは汚泥中の有機物量をあらわしているが、活性度の近似的な表示とはならず、汚泥のActive Massをあらわしているとはいえない。

3-2-4 汚泥の自家呼吸と基質代謝(呼吸)活性度との関係

実測した44例につき、合成下水Aに関する汚泥の代謝(呼吸)活性度と自家呼吸との関係プロットすれば図-3-11のようになる。その結果、自家呼吸0~10 mg O₂/g r SS・hrの範囲では代謝活性度は0~80 mg net O₂/g r SS・hrの間で大きく変動し、自家呼吸

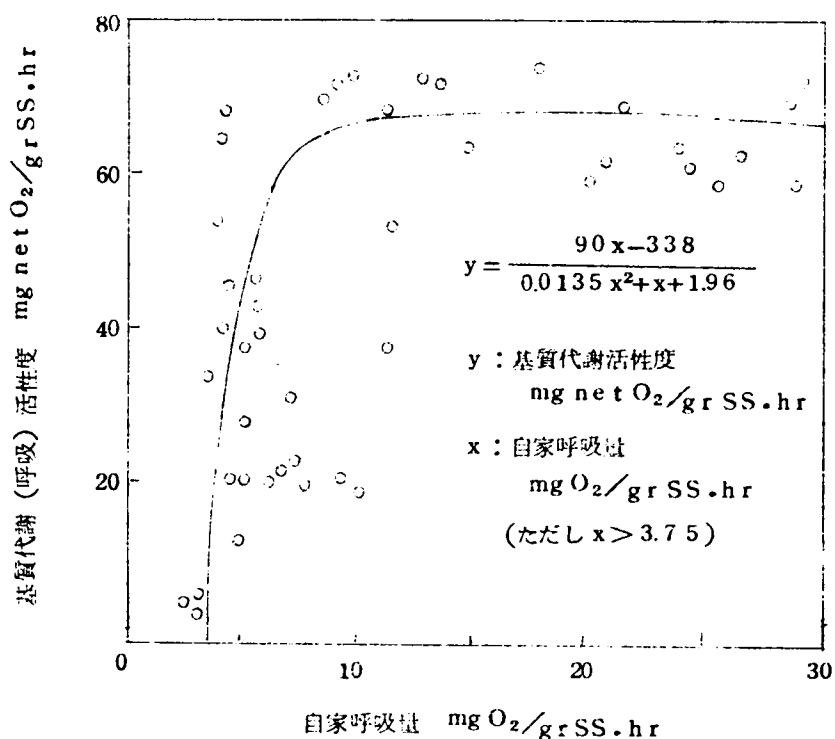


図-3-(III) 自家呼吸と基質代謝 (呼吸) 活性度

基質: 合成下水A

が10~30と大きくなると、代謝活性度は55~80の間で大体一定している。この関係はおおよそ式-(3.16)のような実験式になる。

$$y = \frac{90x - 338}{0.0135x^2 + x + 1.96} \quad \dots\dots\dots (3.16)$$

y : 基質代謝 (呼吸) 活性度 $\text{mg net O}_2/\text{gr SS} \cdot \text{hr}$

x : 自家呼吸量

(ただし, $x > 3.75$ 以上)

こうした汚泥の自家呼吸量や活性度は微生物1個体当りの自家呼吸量や活性度とその汚泥単位量中に含まれる微生物数との積が示されたものであるから、同じ自家呼吸量や活性度を示す

汚泥は単にその積が一致するというだけであつて、必ずしも同じ汚泥であることを意味していない。したがつて自家呼吸量と活性度との関係も常に一定の関係があるとはいひ難い。また自家呼吸は細胞内貯蔵栄養物質の代謝反応であるから外部環境の影響を受けにくいのに反し、活性度は外部基質の細胞内への吸収とその代謝活動を示すものであるから細胞外部の環境の影響を受けやすい。こういった意味で自家呼吸量の測定から直接活性度を知ることができないが、自家呼吸量と活性度との間に式— (3.16) のような有意の関係があり、自家呼吸量から活性度の範囲をほぼ推定することができる。しかしながらこうしたことは汚泥を培養した基質と同一の基質に対する活性度においていえることであつて、培養基質と異なつた基質に対しては馴致の問題があるので事情はまた異なる。

3-2-5 脱水素酵素活性と代謝(呼吸)活性度との関係

1964年Lenhardらがテトラゾリウム塩(TTC)還元法による脱水素酵素活性の測定を活性汚泥に応用して以来²⁹⁾、わが国でも利用されてきたが、最近須藤らは著者の方法と同様にして測定したグルコースに対する代謝活性度と脱水素酵素活性との間に高度の相関があることを報じている。⁵³⁾

もちろん脱水素反応は酸素吸収の前の段階の反応であるので酸素吸収と高度の相関のあることは想定されるが、より正確な関係を把握するためには現在の脱水素酵素活性の測定法を改善して測定の条件を代謝活性度の測定と一致させることが必要である。

3-3 微生物反応の進行する過程における活性度変化

3-3-1 活性度変化に対する概説

微生物の一般的な増殖経過と生理活性の変化とについては柳田などの総説³³⁾⁵⁴⁾があり、一般に回分法における生理活性の変化と増殖曲線との間に図-3-12に示すような2種の型があることが認められている。

I型はさらにIa, Ibの2型に大別せられ、いずれも加速期に最大活性を示し、定常期に最低値を示す。それに対しII型は誘導期より対数期、定常期に至るにしたがい次第に活性が増し定常期に最大の活性度を示す型である。前者は細胞の生長と密接な関係がありGrowth Associated型の活性、後者はNon Growth Associated型の活性として区別されている。

I型の活性は細胞の生長、構成代謝に関係するものであつて各発育相における細胞令の分布の推移を考慮することによつて説明される。すなわち、誘導期における成熟細胞への成長によ

る細胞令の増大がそのまま活性度の増加としてあらわれ、対数期における細胞分裂の結果による幼細胞の存在がその活性度を低下させ、引きつづき定常期における細胞令の低下がさらに活性度を低下させる。合成にともなうエネルギーの発生および消費、あるいは O_2 吸収、 CO_2 発生などがI型の変化を示す。

これに反し細胞の成長と直接関係のない維持エネルギーに関係する物質代謝などにはII型をとるものが多い。すなわち、定常期における基質の量や質の変化に応じて物質代謝にも変化をきたし発酵生産物などにおいてはII型をとるものが多い。

このように単一種の微生物ではある程度解析が進められているが、活性汚泥のような混合微生物集団にあつてはこの変化はさらに複雑である。それは環境変化に応じて同一種の微生物の増殖と生理活性の変化することに加えて、微生物相互間の競争関係が存在し、微生物の種類と数の割合が変わるからで

ある。こうした微生物集団の種類や数あるいは質（ある微生物の発育相に応じる状態）の変化を污水处理の立場から活性度という統一した指標の変化で表示することの意義はすでに2-1-1で明らかにしたが、問題はこの活性度が污水处理過程においてどのように変わるかその変化の実態を知ることが必要である。もしその変化の特性を適応問題も含めて一般的に表示することができるならばそれは活性汚泥微生物反応の動力学的研究のうえできわめて有意義なことである。たとえば酵母の培養動力学的研究において細胞令と菌体の生長と生理活性との関係を

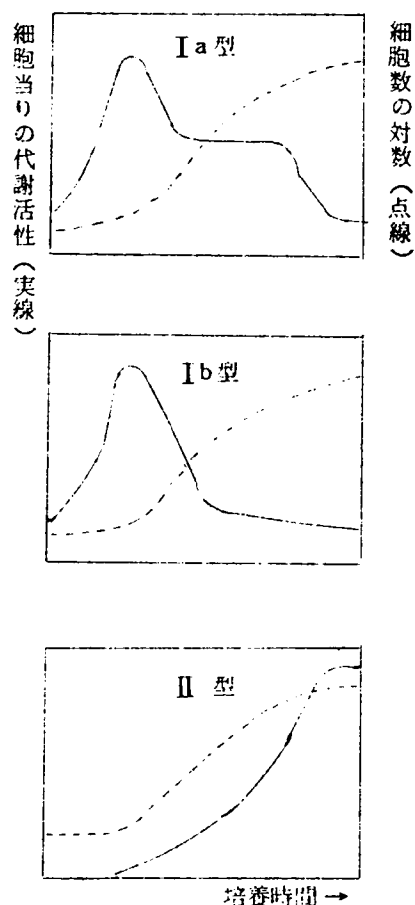


図-3-12 微生物培養の進展における単位細胞当りの代謝活性変化の模式図³³⁾

(柳田, 1956)

求めた見かけの細胞令 (Apparent Age) や平均蓄積令 (mean Cumulative Age)⁵⁶⁾ の概念が導入されて培養理論の解析に用いられている。しかしながら活性汚泥のような混合微生物集団の活性度変化は 上述のような単一微生物の挙動に比して遙かに複雑であるから、現段階においてはこうしたモデル解析を行なうまでには至らない、というよりは活性度の変化の実態すら満足には測定されていない。本研究以前には脱水素酵素活性の変化の実測報告がある程度である。²⁹⁾ そこでまず代表的な下水浄化反応の過程として回分反応、好気性処理、嫌気性処理および汚泥馴致の過程における活性度の変化や実際そうにおける汚泥の活性度分布などについて第2節で述べた活性度測定法にもとづいて測定を行なった。⁵⁷⁾ その後同様の方法により反応経過における活性度変化の測定が行なわれている。たとえば⁵³⁾

3-3-2 回分法における活性度変化

容量8ℓの小型エアレーションタンクを用い、24時間サイクルで fill and draw 方式によるエアレーションを行ない、基質と汚泥との接触開始時から反応時間経過にともなう基質 (BOD₅) 除去活性度および代謝 (呼吸) 活性度変化をしらべた。使用した基質は合成下水Aであり、汚泥は京都市鳥羽処理場の活性汚泥を培養したものである。この条件は連続式エアレーションタンクで、理想的な押し出し流れの場合に相当する。得られた結果を表-3-10および図-3-11にまとめる。

①はBOD/SS負荷約0.2/日で培養した場合であり、O₂吸収率より求めた汚泥の代謝活性度は基質の添加後約2時間後から増大し、3時間後にピークに達し1.5倍となり、4時間後にもとにもどっている。自家呼吸速度についても同様な傾向を示している。また23時間後からの2時間の汚泥沈降分離期間においても特に活性度の変化は認められなかった。

②も同様にBOD/SS負荷約0.2/日の実験であるが、①の場合と異なり、最初に高いBOD除去能を示し1時間後にはそう内のSol-BODはほとんどなくなっている。代謝 (呼吸) 活性度は最初が最も高く、その後徐々に低下してきているが全体としての変化は少ない。自家呼吸速度は反応開始3時間後から徐々に増加し6時間後に最大に達している。その間自己分解作用により汚泥からそう内へのBOD物質の溶出があり、Sol-BODが増加しVSSが減少している。図-3-10に示した例のように自家呼吸速度が高く、しかも代謝活性度の低い汚泥はこうした状態の汚泥であると推察される。なお②においても汚泥沈降期間 (18時間) においても活性度の低下は認められなかった。

③も同様0.2/日の負荷の実験である。この場合は基質 (BOD) 除去活性度の測定であるが、活性度は3時間後に初期の1.5倍の最大活性に達しその後は低下し7時間後にはもとに復

表-3-10 回分法における代謝（呼吸）活性度の変化

エアレーションタンク：8ℓ, filland draw方式（24時間），BOD/SS負荷：約0.2/日
基質：合成下水A，活性汚泥：培養汚泥，水温：25℃ pH：7.5

実験 番号	反応 時間	エアレーションタンク					代謝（呼吸）活性度の測定（ $\frac{\text{mg O}_2}{\text{gr SS} \cdot \text{hr}}$ ）		
		SS (ppm)	VSS (ppm)	Sol-BOD (ppm)	DO (ppm)	SVI	自家呼吸速度	全酸素吸収速度	代謝（呼吸）活性度
①	0hr	3,056	1,554	573	5.12		5.0	23.0	20.0
	0.5	3,176	1,664	442			4.5	25.0	20.5
	1.0	3,246	1,714	336	3.97		7.0	27.0	20.0
	2.0	3,321	1,819	194		82	9.0	30.0	21.0
	3.0	3,456	1,924	149			7.0	38.0	31.0
	5.0	3,439	1,914	106			7.0	30.0	23.0
	7.0	3,356	1,818	103	5.70		7.0	30.0	23.0
	23.0	3,350	1,829	20	5.05	78	6.0	26.0	20.0
	25.0*	3,224	1,692		4.00		6.0	26.0	20.0
	45**	3,374	1,692			101	6.7	27.5	20.8
②	0hr	1,524	1,230	322	2.75	92	8.5	85.0	76.5
	0.5	1,708	1,442	56.5	2.03	80	12.5	86.0	73.5
	1.0	1,784	1,480	16.7	4.85	79	13.0	86.0	73.0
	2.0	1,788	1,481	12.5	5.39	80	11.0	85.7	74.7
	3.0	1,774	1,475	18.5	5.20	85	10.0	79.0	69.0
	5.0	1,775	1,470	41.0	6.16	93	24.0	88.0	64.0
	6.0***	1,764	1,460	14.7	6.08	94	29.0	85.0	56.0
	24.0	1,734	1,435				8.0	78.0	70.0

*：23時間エアレーション+2時間静置沈殿

**：25時間目上澄液を取り出し，新たに基質を加え20時間エアレーション

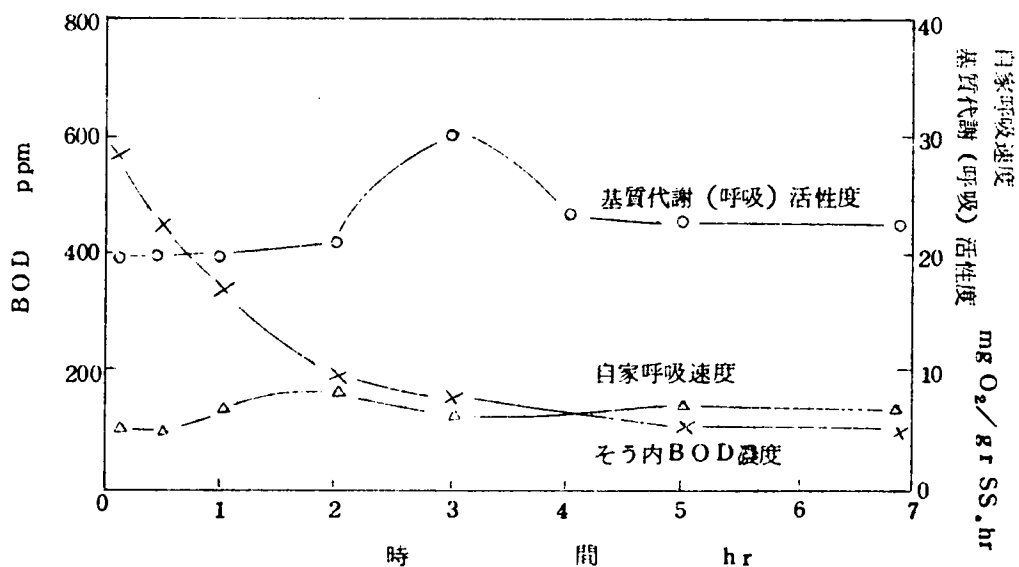
***：6時間エアレーション，18時間静置沈殿

(つづき) BOD/SS負荷: ③は約0.20/日, ④は2.60/日

実験 番号	反応 時間	エアレーションタンク					基質 (BOD) 除去活性度			
		SS (ppm)	VSS (ppm)	Sol-BOD ₅ (ppm)	DO (ppm)	SVI	$\left(\frac{\text{mg BOD}_5}{\text{gr SS} \cdot \text{hr}}\right)$			
③	0 hr	1,794	1,606	386	1.25	78	426			
	0.5	1,921	1,727	111	2.38	70	541			
	1.0	1,056	1,848	88	4.50	68	609			
	2.0	2,024	1,828	66	6.57	68	630			
	3.0	2,004	1,808	49.5	5.54	78	635			
	5.0	1,960	1,762	128	5.98	76	516			
	7.0	1,919	1,721	9.5	6.07	78	495			
	1週間放置	1,498	1,300				345			
実験 番号	反応 時間	エアレーションタンク					代謝 (呼吸) 活性度の測定 $\left(\frac{\text{mg O}_2}{\text{gr SS} \cdot \text{hr}}\right)$		基質 (BOD) 除去活性度 $\left(\frac{\text{mg BOD}_5}{\text{gr SS} \cdot \text{hr}}\right)$	
		SS ppm	VSS ppm	Sol-BOD ₅ ppm	DO ppm	SVI	自家呼吸速度	全酸素吸収 速度		代謝 (呼吸) 活性度
④	0 hr	794	574	2,024	3.68	189	11.0	64.3	53.3	349
	0.5	919	694	1,860	2.64	174	18.1	76.1	58.0	322
	1.0	960	734	1,730	2.61	164	21.0	85.2	64.2	270
	2.0	1,084	857	1,506	1.85	144	21.5	91.0	69.5	268
	3.0	1,207	981	1,358	1.92	131	21.0	84.3	63.3	225
	4.0	1,385	1,165	1,189	2.72	118	24.3	87.3	63.0	214
	5.0	1,430	1,210	1,029	2.80	128	27.3	91.4	64.1	226
	6.0	1,526	1,296	938	1.92	123	31.2	99.2	68.0	209
7.0	1,638	1,408	732	1.20	132	31.2	98.7	67.5	237	
	27.0	1,863	1,628	215	1.92	205	11.8	78.3	63.5	196

① fill & draw 式, 基質: 合成下水A

BOD/SS 負荷: 0.2/日



② BOD/SS 負荷: 0.2/日

基質: 合成下水A

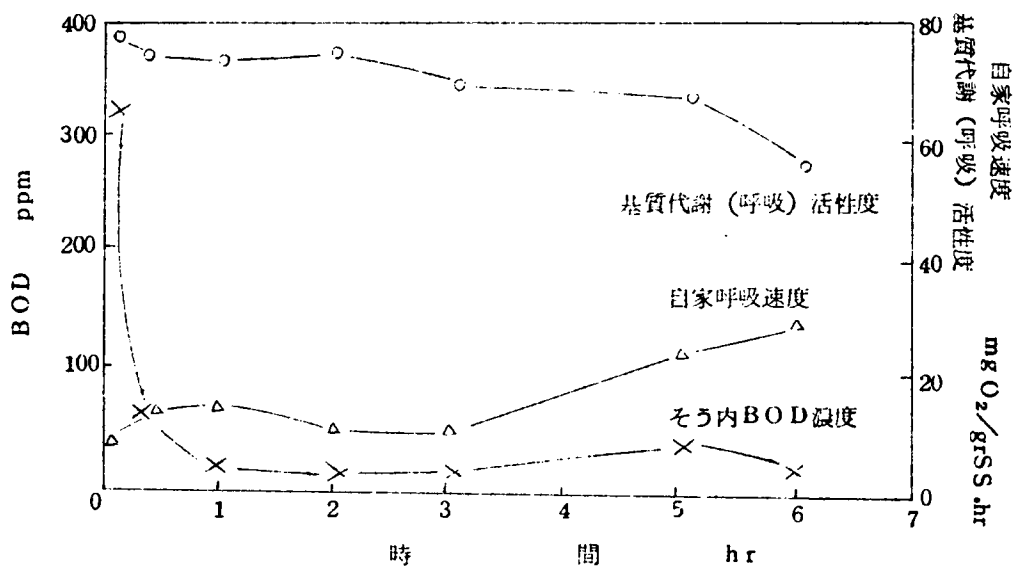
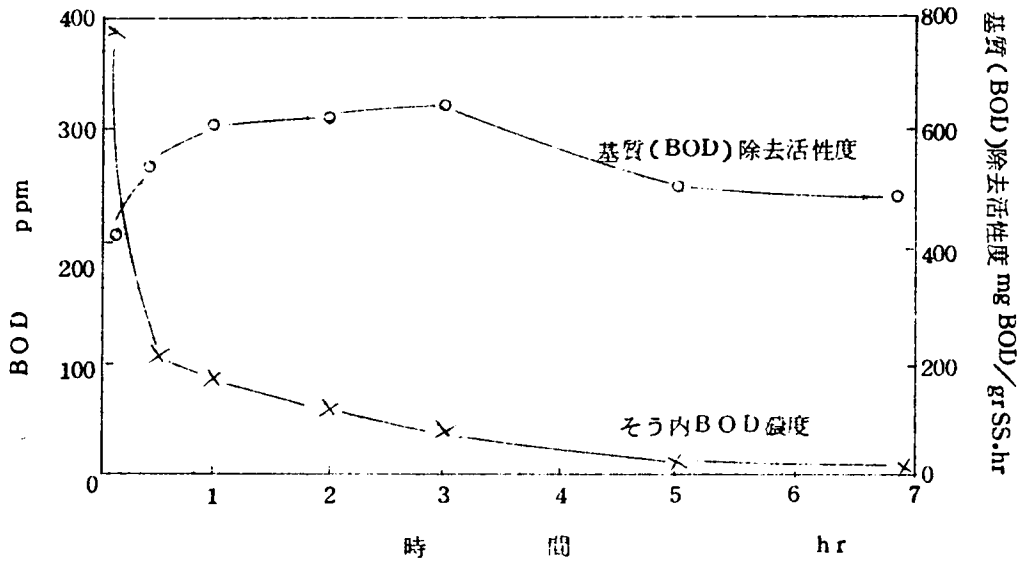


図-3-13 回分法における代謝 (呼吸) 活性度の変化

③ BOD/SS 負荷：02/日 基質：合成下水A



④ BOD/SS 負荷：26/日 基質：合成下水A

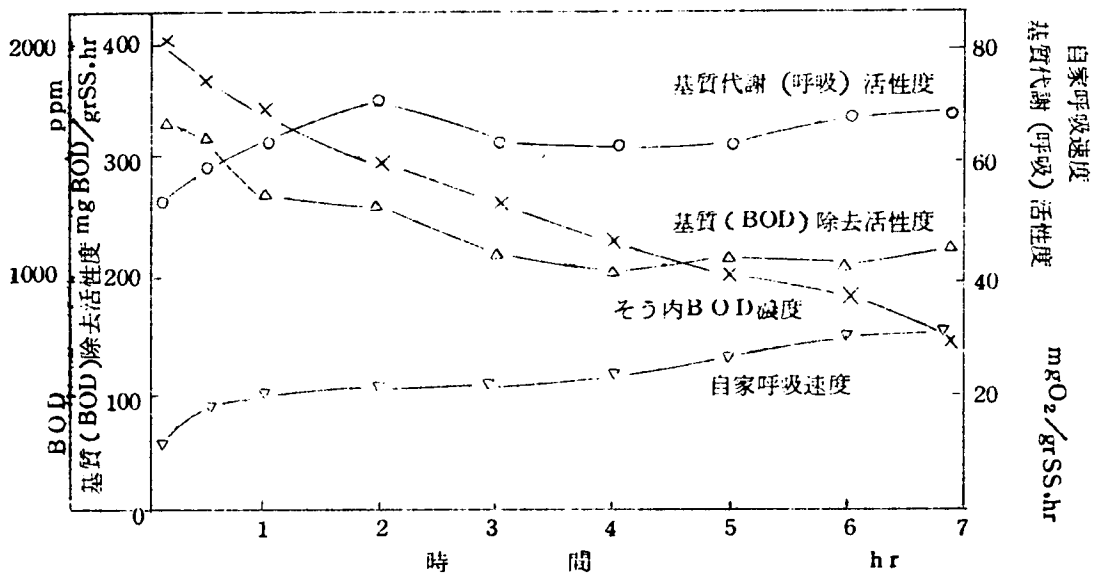


図-3-(13) (続)

している。

④はBOD／SS負荷 2.6／日という高い負荷での実験であり、比較のために基質除去および代謝両活性度を同時に測定した。基質（BOD）除去活性度は反応開始時が最も高く、1時間後には初めの約80％に低下し、3時間後には約70％となり、その後は一定に落ちついている。一方代謝（呼吸）活性度は最初が最も低く、その後、次第に増加し2時間後に最大に達し、以後ほぼ一定している。そうして3時間以後では両活性度は大体平衡関係が保たれている。この間自家呼吸は代謝（呼吸）活性度とほぼ同様の経過をたどっている。なお、この実験の場合汚泥のSVIは118～205であり、①、②、③の低負荷の汚泥のSVI（68～101）に比して高い。VSSも27時間で約3倍に増加している。

以上の結果を総合して活性度と活性汚泥微生物集団全体としての発育相とを対比させて考えてみるとつぎのようなことが推論される。

(1) 基質（BOD）除去活性度が大きいのは細胞内の貯蔵基質の少ない時期すなわち、定常期か、誘導期または加速期の初期に相当する。一方、代謝（呼吸）活性度が最大となるのは代謝活動が最も活発な対数増殖期に相当する。したがって両活性度の変化にずれがある。

(2) 溶解性基質に対する Biosorption の現象は2～4でも触れたように反応開始時の汚泥の状態によつて認められる場合（実験②、③）と認められない場合（実験①、④）とがある。

(3) 汚泥の休止期から対数増殖期への移行はそう内基質濃度にも関係するが、おおよそ1～4時間の範囲であること（これは Warburg 検圧計による別の実験によつても認められた）

(4) 実験の範囲から、基質除去および代謝（呼吸）活性度とも、その変化の中はおおよそ1.5倍であつた。

(5) 自家呼吸速度の増加は代謝（呼吸）活性度の増加する時期およびきが状態が進行し、自己分解を起こす時期において認められる。後者の場合には自家呼吸速度は大きい代謝（呼吸）活性度は低い。

(6) 汚泥の沈降期間ではとくに目立つた代謝（呼吸）活性度の変化は認められない。

3-3-3 実際のエアレーションタンク内の基質（BOD）除去活性度の変化

実際そうにおけるエアレーションタンク内の活性度分布はそこに存在する汚泥滞留のage分布や履歴に関係し、実際はタンク内の混合状態との関係において考察せねばならない。混合状態が異なると同じ採水地点においても汚泥のage分布や履歴の状態が異なる。したがって流れが押し出し流れでない限り、回分法のデータと対比させて考えることはできない。しかし

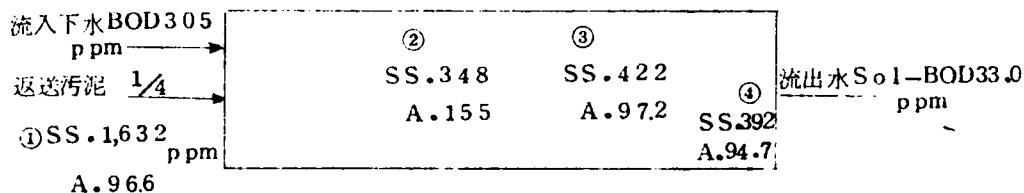
ながらこういう問題は別に考えるとしてまず実際のタンク内の活性度分布の中を知ることは重要である。対象としたのは京都市烏羽下水処理場の新設エアレーションタンクで、タンク内の各所で採水した汚泥に対し基質（BOD）除去活性度を測定した。この測定に使用した基質は流入下水に合成下水Aを補強して濃度をBOD 1000ppm に調整したものである。実験は Conventional 運転および Step Aeration 運転が行なわれた2時期を選んで行なった。その結果を図-3-14に示す。

図-3-14の1), 2)は Conventional 法の場合で、基質（BOD）除去活性度はタンク内の位置により変化し、返送汚泥では低く、タンク流入後増加しその後流出前でふたたび低下している。そうしてその変化の中は最低に対し最高はおおよそ1.6～1.9倍となっている。図の3), 4), 5)は Step Aeration の場合で、基質（BOD）除去活性度はやはり、タンク内の位置により変化し、3)では流出点が最も高くなっている。また4), 5)では返送汚泥が最も高く、タンク内では逆に低下している。そうして位置による活性度変化はやはり1.7～1.9倍程度となっている。また基質除去活性度は運転の時期によっても大きく変わり、返送汚泥では5つの測定値において最低に対する最高の比は1.7、流出の位置では2.5倍である。さらに時期的、位置的变化を通じて最高は最低の5.4倍に変化している。このように実際そうにおいて活性度はかなり大きく変動していることがわかる。それはこれらの実測の時期において操作条件がかなり目ぐるましく変えられ、処理成績が安定していなかったのもその一因である。そうしてこうした活性度の変化の原因はさきにも述べたように、流入水質の変動、操作条件の変化やタンク内の混合特性など、あるいは汚泥の履歴、age 分布など非常に多くの因子が関係している。

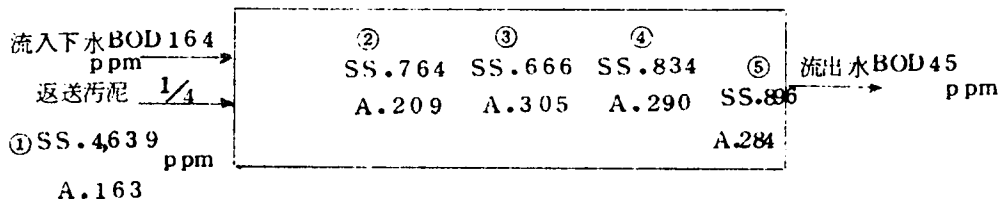
その後須藤らも同様に実際そう内での活性度分布を実測しているが、この場合、操作の安定した処理成績の良好な時期においてグルコースに対する代謝（呼吸）活性度のタンク内の位置による変化は最低と最高とで1.3～1.4倍であつたという。⁵³⁾

(A) Conventional Aeration

1) 昭39,10,12,Pm200 248 m

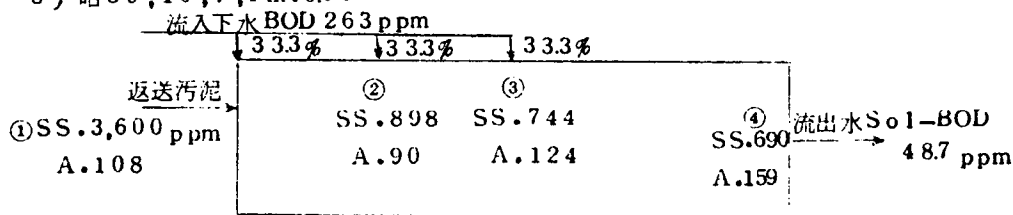


2) 昭39,10,24,Pm1.00

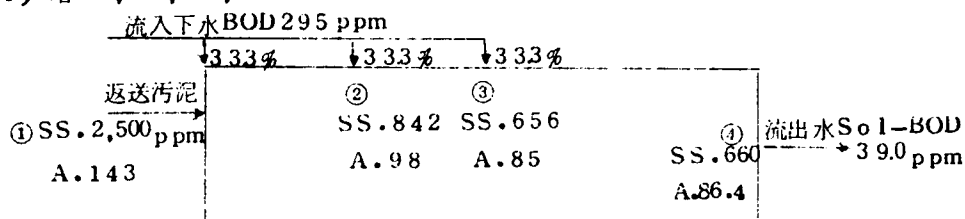


(B) Step Aeration

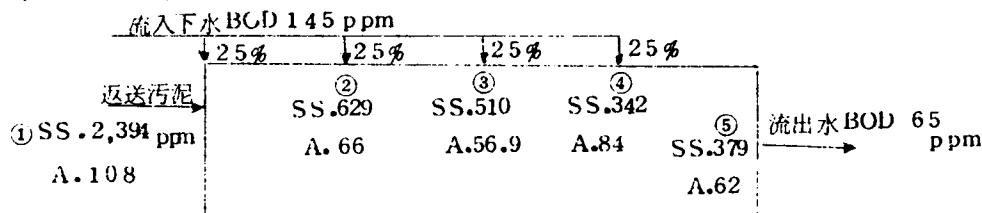
3) 昭39,10,7,Pm.000



4) 昭39,10,24,Pm4.00



5) 試験そう (実際そうの約1/8の長さ) 昭39,10,24,Pm1.00



A: 基質 (BOD) 除去活性度 (mg BOD/gr SS.hr)

基質: 流入下水+合成下水A (BOD 1000 ppm)

エアレーションタンク: 長さ248m, 巾6m, 水深4.25 m

図-3-14 実施設におけるエアレーションタンク内の基質 (BOD) 除去活性度の分布

(京都市鳥羽下水処理場)

3-3-4 好気性消化と嫌気性過程における活性度変化

基質を加えないで、活性汚泥をそれぞれ好気的狀態および嫌气的狀態に保つた場合の活性度変化を実測したのが表-3-(18)、図-3-(15)である。

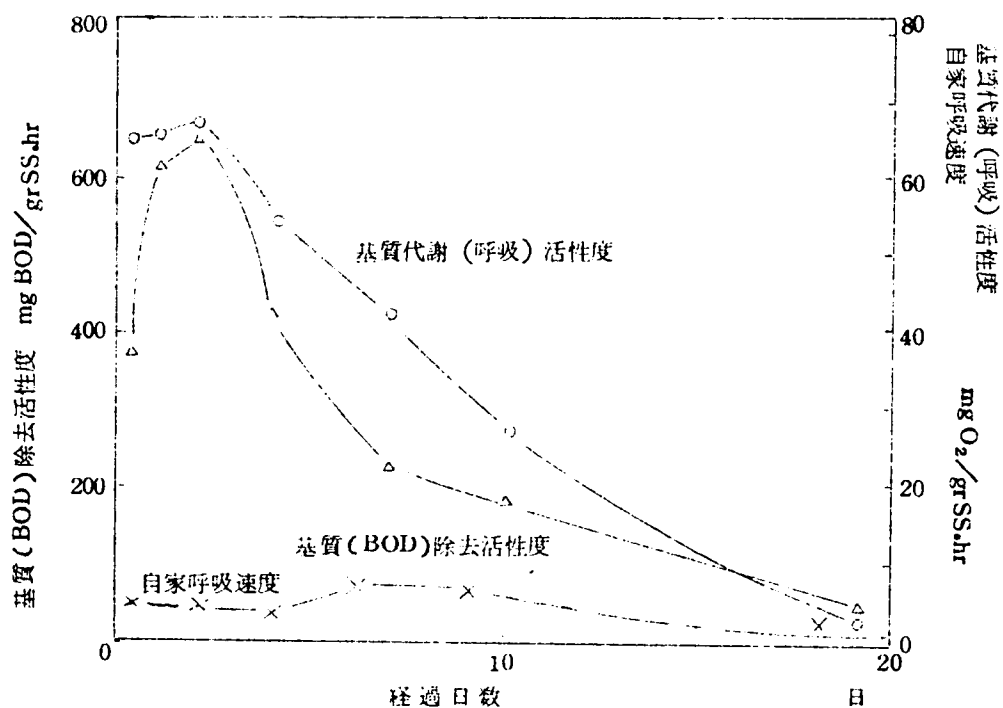
表-3-(18) 好气的および嫌气的過程における活性度の変化

活性汚泥：合成下水Aで培養した汚泥

活性度：合成下水Aに対する活性度

	日時	水温 °C	pH	ORP mv	SS ppm	VSS ppm	VSS/SS%	基質代謝 (呼吸) 活性度測定 $\text{mg O}_2/\text{gr S}\cdot\text{hr}$				基質 (BOD) 除去活性度 $\text{mg BOD}/\text{gr S}\cdot\text{hr}$
								自家呼吸速度	全酸素吸収速度	代謝 (呼吸) 活性度		
好気性	0日	21.8	7.4	347	2,594	2,434	93.8	5.3	70.3	65.0		374
	1	25.0	7.4	371	2,430	2,274	93.6	5.0	70.9	65.9		620
	2	25.0	7.4	411	2,350	2,181	92.8	5.0	73.0	68.0		658
	3	23.0	7.2	412								
	4	24.2	7.2	412	2,300	1,978	86.0	4.4	59.0	54.6		427
	7	25.5	6.4	411	2,080	1,780	86.0	6.5	49.0	42.5		229
	10	22.0	6.2	402	1,836	1,570	85.5	4.5	32.1	27.6		188
	19	18.0	5.2	454	1,826	1,568	85.7	3.1	6.4	3.3		47.4
	0	21.8	7.4	347			93.8	5.3	70.3	65.0		374
	1	25.0	6.2	271			93.2	6.0	56.9	50.9		337
嫌気性	2	25.0	6.0	251			94.1	4.0	44.0	40.0		269
	3	24.5	6.0	221								
	4	24.2	6.0	192			89.1	4.5	43.0	38.5		283
	7	25.3	6.0	161			89.5	3.6	37.0	33.4		147
	10	23.0	5.6	154			87.2	3.5	11.0	7.5		109
	19	19.0	5.2	82			85.1	2.8	8.2	5.4		93.3

1) 好気的狀態



2) 嫌気的狀態

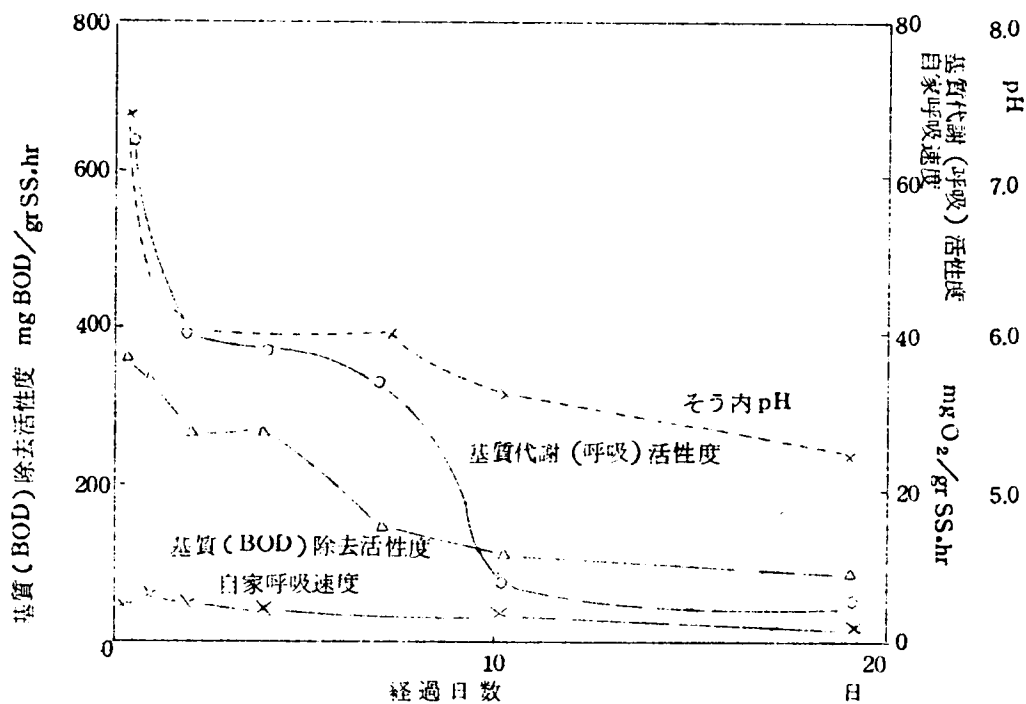


図-3-15 好気的および嫌気的過程における活性度の変化 (基質: 合成下水A)

実験に使用した汚泥は合成下水Aで培養したものであり、好気性に保つためにはそのままエアレーションを続け、嫌気的条件に保つためには流動パラフィンで表面を覆い暗室に放置した。活性度は合成下水Aに対する活性度であり、基質（BOD）除去活性度と代謝（呼吸）活性度とを測定した。

図の1）の好気性では基質除去活性は最初のうちは増加し、その後次第に減少している。一方代謝（呼吸）活性度は最初のうちは最も高く、時間の経過とともに減少している。こうした好気性消化の過程において基質除去活性度は10日間で約61％、19日間で約12.7％に減少し、代謝（呼吸）活性度は10日間で42％、19日間で5％に減少している。なお、この間汚泥のpHは硝酸塩の生成によるとと思われるが7.4から5.2に、酸化還元電位（ORP）は347mVから457mVに、VSS/SSは93.8％から85.7％に変化している。ここで予想したよりVSSの減少が少ない。

図の2）の嫌気性では、両活性度とも最初が最も高く、その後低下しているがその傾向は異なる。結局、基質除去活性度は10日間でもとの29％、19日間で25％まで低下し、代謝（呼吸）活性度は10日間で11.5％、19日間で8.3％に低下している。この間汚泥のpHは有機酸の蓄積のために7.4から5.2に、ORPは347mVに、VSS/SS比は93.8％から85.1％にそれぞれ低下している。

以上の結果は好気性ならびに嫌気性過程における活性度測定の一例に過ぎないが、前者はトータル・オキシデーション法のようなBOD/SS負荷の低い場合の浄化能力を知るうえで有用である。後者は実際問題として最終沈殿池での汚泥沈降分離、あるいは汚泥返送期間において嫌気の状態に保たれることが汚泥の浄化能力にどのように影響するかということに関係するが、図-3-13や15の実験結果、あるいはWestgarthらの報告⁵⁸⁾の結果などからみて、汚泥の沈降分離や返送のような短時間の嫌気性は汚泥の活性度にあまり影響しないと考えるのが妥当である。

3-3-5 活性汚泥の馴致の過程における活性度の変化

3-3-1にも述べたように混合微生物集団の適応の問題は複雑であるが1例としてD-Xyloseを例にとり、合成下水Aで培養した汚泥のキシロース適応に対する代謝（呼吸）活性度の変化を観察した。得られた結果を図-3-16に示す。

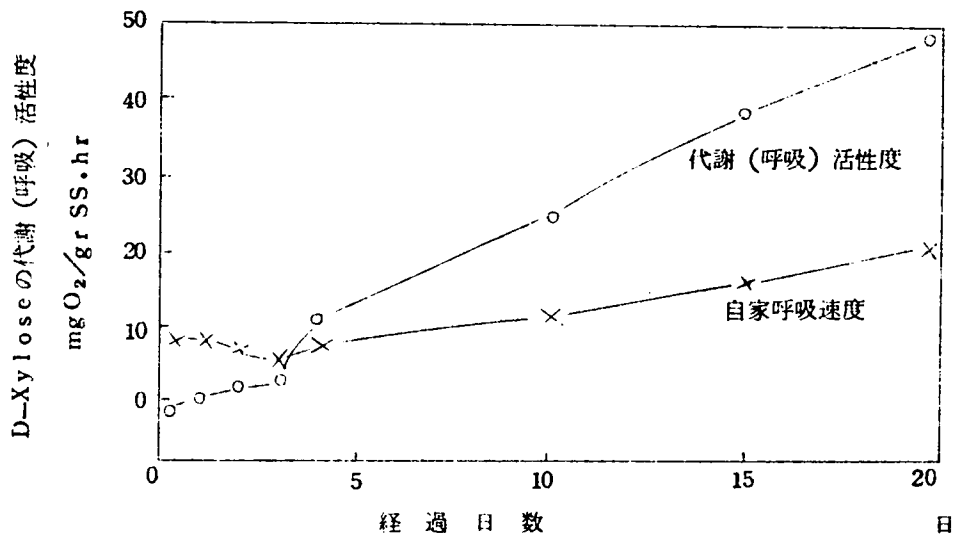


図-3-16) 活性汚泥のD-Xylose に対する馴致

— 代謝(呼吸)活性度の変化 —

D-Xylose BOD/SS 負荷 0.2 / 日

filland draw 方式 (24 時間)

活性汚泥: 合成下水Aで培養した汚泥

実験は24時間をサイクルとした filland draw 方式, D-Xylose BOD/SS 負荷 0.2 / 日で培養を続けたものである。ここで D-Xylose 添加直後の汚泥では全酸素吸収速度が自家呼吸速度より低くなっている。この原因として (1) Xylose が酸化されず, 自家呼吸の阻害剤として作用している。(2) Xylose が酸化されているが, 自家呼吸を阻害している, かの理由によるが, いずれにせよ Xylose はほとんど利用されていない。それ以後代謝活性度は時間の経過とともに増加し, 20日後には48 mg O₂/gr SS.hr となっている。

3-3-6 3-3の要約

活性度の測定と活性汚泥の微生物反応が進行する過程における活性度変化の実態を追求することは污水微生物反応の Kinetics を研究するうえできわめて重要である。この活性度変化の因果関係を究明することはきわめて困難であるので実測によりその実態を把握した。すなわち第3節で確立した活性度の測定法により、回分反応経過における活性度の変化、実際のエアレーションタンクにおける基質除去活性度の分布、好気性または嫌気性過程における活性度の変化をしらべた。その結果を要約すればつぎのようである。

(1) 回分反応における反応経過にともなう活性度変化は基質除去、代謝（呼吸）活性度ともその変化の巾はおおよそ1.5倍であつた。

(2) 基質除去活性度と代謝（呼吸）活性度とのピークにはずれがあり、汚泥の状態によつて Biosorption 現象の顕著に認められる場合とそうでない場合とがある。

(3) 実際のエアレーションタンクにおける基質（ BOD_5 ）除去活性度はエアレーションタンクの大きさや操作条件などにより場所的にも異なつた値を有するが、その変化はConventional 法では平均値に対し65.2～153%、Step Aeration 法では7.5～145%であつた。

(4) 汚泥の沈降分離や汚泥返送時のような短時間の嫌气的条件は基質除去、および代謝活性度にあたえる影響は少ない。

(5) 汚泥の休止期から対数増殖期への移行はおおよそ1～4時間の範囲であつたが、汚泥集団の新しい基質に対して適応されるまでの時期は基質の種類や培養の条件などによつて異なるが数日から数十日のオーダーであり、Xylose の例では4日頃から代謝（呼吸）活性度が顕著に増加している。

(6) 以上を通じて著者の導入した基質除去活性度と代謝（呼吸）活性度のもつ工学的な意義を考えると、本活性度は活性汚泥の溶解性の有機物除去能力をあらわす示標であつて、活性度の高い汚泥とは下水溶解性有機物浄化能力の高い汚泥を意味する。しかしながら活性度と下水浄化成績とを直接結びつけるのは早計である。実際の処理成績に係る因子は、活性度以外に、下水濃度、活性汚泥濃度、下水と汚泥の接触エアレーション時間、汚泥の沈降分離時間、汚泥の沈降性能などが関係する。これらの相互関係は活性度の概念を導入した活性汚泥微生物反応式によつて示されるものであり、このことに関しては第6章で詳しく論じる。

第 6 章 活性汚泥法微生物反応に関する 基礎的研究 (そのⅡ)

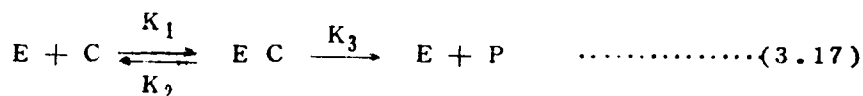
第 4 節 活性汚泥微生物反応の動力学 (Kinetics)

4-1 酵素反応の動力学

4-1-1 概 説

衆知のように微生物の関与するすべての生化学反応は酵素の触媒作用によつて達成されている。したがつて微生物反応の動力学を研究するまえにまず、酵素反応の動力学を理解することが必要である。この酵素反応の動力学に関しては多くの文献^{39), 59), 60)}に詳しく記載されているが、4-1では予備知識として活性汚泥の微生物反応の動力学を構成するうえで基礎となる 2, 3 の酵素反応式を取り出して記述した。

4-1-2 Michaelis Menten の式



ここで E : 酵素, C : 基質,

EC : 基質・酵素結合物, P : 反応生成物,

K₁, K₂, K₃ : それぞれ反応速度定数

式-(3.17)は基質と酵素との反応を示す最も簡単な式であるが、いま、全酵素濃度を E₀, 基質濃度を C, 基質・酵素結合物濃度を C' とすると式-(3.18)が成り立つ。

$$\frac{dC'}{dt} = K_1(E_0 - C')C - K_2C' - K_3C' \quad \dots\dots\dots (3.18)$$

定常状態において dC' / dt = 0 であるから、式-(3.19)を得る。

$$C' = \frac{E_0 C}{\frac{K_2 + K_3}{K_1} + C} \quad \dots\dots\dots (3.19)$$

したがつて生産物 P の生成速度 V = K₃C' は式-(3.20)となる。

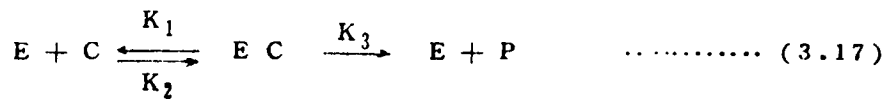
$$V = K_3 C' = \frac{K_3 E_0 C}{\frac{K_2 + K_3}{K_1} + C} = \frac{K_3 E_0 C}{K_m + C} \quad \dots\dots\dots (3.20)$$

$K_m = \text{Michaelis 定数} = (K_2 + K_3) / K_1$

式-(3.20)は Michaelis Menten の式として知られている最も簡単な場合の酵素反応式である。

4-1-3 競合, 非競合阻害と酵素反応

1) 競合阻害



I : 阻害剤

式-(3.17), (3.21)の反応が同時に起こる場合, $d = EI$ 濃度, $i = I$ 濃度とするとき, 定常状態において式-(3.22), (3.23)が成立するから, 式-(3.24)を得る。

$$K_m = \frac{K_2 + K_3}{K_1} = \frac{(E_0 - C' - d) C}{C'} \quad \dots\dots\dots (3.22)$$

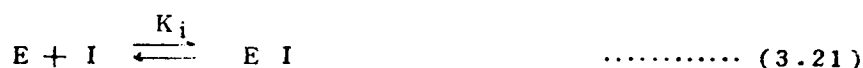
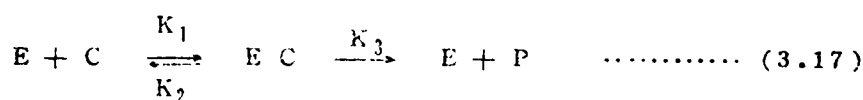
$$K_i = \frac{K_5}{K_4} = \frac{(E_0 - C' - d) i}{d} \quad \dots\dots\dots (3.23)$$

$$C' = \frac{E_0 C K_i}{K_m K_i + K_m i + C K_i} \quad \dots\dots\dots (3.24)$$

したがって生産物 P の生成速度 $v = K_3 C'$ は式-(3.25)となる。

$$v = K_3 C' = \frac{K_3 E_0 C}{K_m + C + \frac{K_m}{K_i} i} \quad \dots\dots\dots (3.25)$$

2) 非競合阻害



ここで K_i 、 K'_i 、 K'_s はそれぞれ式—(3.21)、(3.26)、(3.27)に関する平衡定数、いま、 $f = ECI$ の濃度とすると、 K_s 、 K_i 、 K'_i 、 K'_s はそれぞれつぎのようにあらわされる。

$$K_s = \frac{(E_0 - C' - d - f) C}{C'}, \quad K_i = \frac{(E_0 - C' - d - f) i}{d}$$

$$K'_i = \frac{C i}{f}, \quad K'_s = \frac{d C}{f} \quad \dots\dots\dots (3.28)$$

ここで $C \gg E_0$ 、 $i \gg d, f$ であり、 $K'_s = K_s = K_m$ 、 $K_i = K'_i$ ならば式—(3.29)が成立し、式—(3.28)と(3.29)から式—(3.30)が得られる。

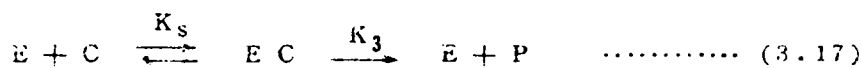
$$f = \frac{C'_i i}{K_i} = \frac{d C}{K_s} = \frac{d C}{K_m}, \quad d = \frac{K_s}{K_i} C' i \frac{1}{C} \quad \dots\dots\dots (3.29)$$

$$C' = \frac{E_0 C K_i}{(K_m + C)(K_i + i)} \quad \dots\dots\dots (3.30)$$

したがって生産物 P の生成速度 $v = K_3 C'$ は式—(3.31)であらわされる。

$$v = K_3 C' = \frac{K_3 E_0 C}{(K_m + C) \left(1 + \frac{i}{K_i}\right)} \quad \dots\dots\dots (3.31)$$

d-1-4 高濃度の基質による阻害





1) 高濃度の基質による阻害

いま酵素・基質結合物 $C \cdot E \cdot C$ が完全に不活性である場合， $q = C \cdot E \cdot C$ の濃度， $C = E \cdot C$ の濃度とすると，式—(3.25)—であるから，式—(3.36)—を得る。

$$\begin{aligned} E_0 &= [E] + [E \cdot C] + [C \cdot E] + [C \cdot E \cdot C] \\ &= [E] (1 + K_s [C] + K_t [C] + K_s K'_s [C]^2) \dots\dots (3.35) \end{aligned}$$

$$[E \cdot C] = C = \frac{K_s E_0 C}{1 + (K_s + K_t) C + K_s K'_s C^2} \quad \dots\dots\dots (3.36)$$

したがって生成物 P の生成速度 $v = K_3 C'$ は式—(3.37)—となる。

$$v = K_3 C' = \frac{K_3 K_s E_0 C}{1 + (K_s + K_t) C + K_s K'_s C^2} \quad \dots\dots\dots (3.37)$$

2) 高濃度の基質による活性化

一方 $C \cdot E \cdot C$ もまた活性を有し，式—(3.34)—が成立するとき式—(3.33)—，(3.35)—から式—(3.38)—を得る。

$$[C \cdot E \cdot C] = q = \frac{K'_s K_s E_0 C^2}{1 + (K_s + K_t) C + K_s K'_s C^2} \quad \dots\dots (3.38)$$

したがって式—(3.34)—による P の生成速度 $v' = K'_3 q$ は式—(3.39)—であらわされ，

$$v' = K'_3 q = \frac{K'_3 K'_s K_s E_0 C^2}{1 + (K_s + K_t) C + K_s K'_s C^2} \quad \dots\dots\dots (3.39)$$

結局，全体の P の生成速度 $v + v'$ は式—(3.40)—となる。

$$v + v' = \frac{(K_3 + K'_3 C) K_s E_0 C}{1 + (K_s + K_t) C + K_s K'_s C^2} \quad \dots\dots\dots (3.40)$$

4—1—5 その他の酵素反応式

その他の酵素反応式として1つの酵素に2種以上の基質が作用する場合とか，1つの基質に2種以上の酵素が作用する場合とか種々の条件における酵素反応式が提出されている。こうし

た酵素反応式はいずれも基質濃度と反応速度との関係を述べたものである。

4-2 大型 Warburg 検圧装置と散気式エアレーション装置との比較

実際のエアレーションタンクでは多くの場合、せん回流式エアレーション装置により酸素が供給されている。一方 Warburg 装置では振とうによる表面乱れによつて酸素が供給されている。この両者のエアレーション方式の違いや、それにとまなう混合かく拌の度合の相違によつて、基質除去速度がどのように影響されるか、その関係がわかれば、Warburg 検圧計で得られた結果を実際のエアレーションタンクへ応用することも可能となる。実際のエアレーションタンクへのスケールアップについてはこの他種々の因子を考慮しなければならないが、ここでは活性汚泥の微生物反応速度が、振とう法による酸素供給と散気式エアレーションによる酸素供給との間にいかなる関係があるかを実験的に検討した。

比較実験に用いた模型エアレーションタンクは縦 47 × 横 16.2 × 高さ 50 cm、水深 45 cm の水そうの横端に透過率 1.8 ℓ /分/ cm^3 、大きさ 5 × 15 × 3 cm の散気板を設置したせん回流式エアレーションタンクであり、この装置の水力特性や空気吹込率と K_{La} との関係やスケールアップの効果などについては宗宮らによつて詳しく報告されている^{61), 62)}。実験は模型タンク内で種々の空気量のもとに、活性汚泥法による下水浄化反応を行なわせ、基質 (BOD) の減少やタンク内 DO の経時変化を追跡するとともに、同一試料について抗勁数 80 回/分、振巾 53 mm の条件のもとに Warburg 検圧計内でも反応を行なわせ、反応プラスコ内の BOD の減少や酸素吸収量を測定し両者を比較した。得られた結果を表 3-1 (19) および図 3-1 (17) に示す。

これらの結果より、散気式、せん回流式エアレーション方式とワールブルグ装置の振とう式エアレーション方式との比較において、BOD 除去速度がいずれの実験においても非常によく一致していることがわかる。この実験においてワールブルグ検圧計の振とう条件は常に一定であり、エアレーションタンク内の吹込み空気量は 0.056, 0.067, 0.082, 0.142 air ℓ /分/ ℓ と変化させているがいずれの場合においても初期 BOD · 324 ~ 988 ppm の範囲において、両者の BOD 除去速度にあまり差がない。この原因に関して多くの観点から解析、検討せねばならないが、両者の BOD 除去成績がほぼ一致しているということは、両者の反応速度に影響をおよぼすエアレーションと混合かく拌の効果が同じであるとみてよいわけである。

エアレーションに関しては明らかに両者に差があり、 K_{La} で比較すると模型タンクでは

表—3—(19) せん回流式模型エアレーションタンクと大型ワールブルグ装置とのBOD除去速度の比較

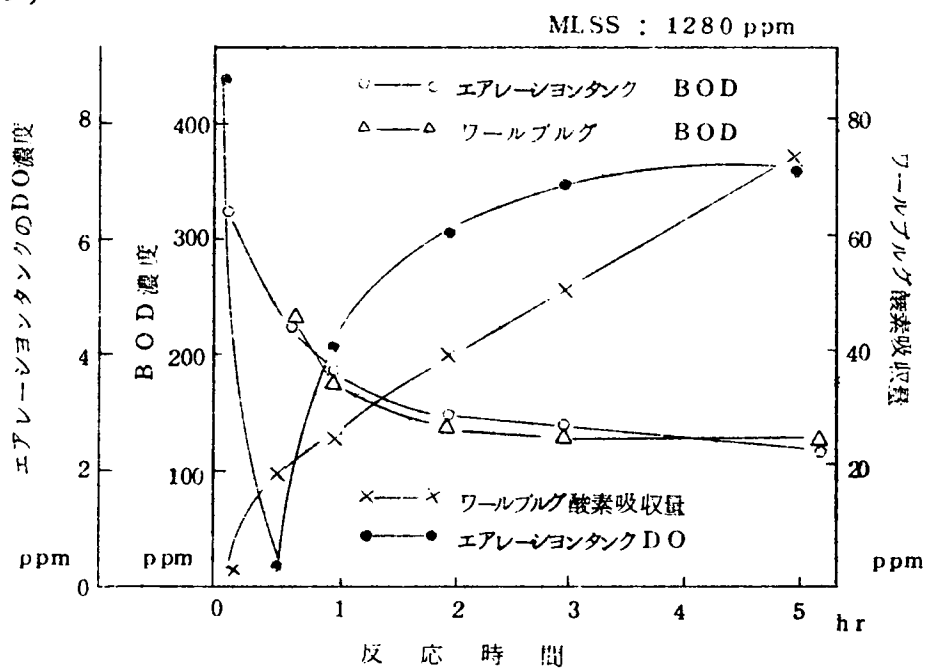
基質：合成下水A

実験番号	反応時間 hr	模型エアレーションタンク				ワールブルグ検圧装置				実験条件	
		DO ppm	Sol-BOD ppm	除去BOD ppm	BOD除去 速度 mg/l·hr	O ₂ 消費 ppm	Sol-BOD ppm	除去BOD ppm	BOD除去 速度 mg/l·hr	水温： 16.5°C MLSS： 1,280 ppm	
1	0	8.47	324	0	188	0	324	0	182	BOD-SS負荷：0.25/日	
	0.5	0.13	230	94	112	21.7	233	91	112	模型タンク	
	1.0	4.11	174	150	10	26.5	177	147	19	空気量：82 ml/分/l	
	2.0	6.07	164	160	19	39.5	158	166	16	66 ml/分/gr SS	
	3.0	6.44	145	179	11	50.9	142	182	8.5	253 ml/分/gr BOD	
	5.0	7.28	123	201	—	75.6	125	199	—	K _L a (20°C)：0.063/分	
2	0	8.99	346	0	7.5	—	346	0	22	水温：15.0°C	
	0.25	5.86	—	—	—	—	—	—	—	MLSS：1,206 ppm	
	0.5	3.28	320	26	22.8	—	335	11	108	BOD-SS負荷：0.29/日	
	1.0	3.24	267	79	26.3	—	276	70	11	模型タンク	
	2.0	5.26	255	91	30.7	—	265	81	15	空気量：56 ml/分/l	
	3.0	7.03	240	106	32.1	—	250	96	7	48 ml/分/gr SS	
	4.0	7.39	235	111	32.4	—	243	103	6	162 ml/分/gr BOD	
	5.0	6.85	234	112	—	—	237	109	—	K _L a (20°C)：0.040/分	

表-3-(19) 続

3	0	0.85	988	0	196	0	988	0	172	水温 : 17.0°C MLSS : 1,230 ppm BOD-SS負荷 : 0.80/日 模型タンク 空気量 : 142 mℓ/分/ℓ 56 mℓ/分/grSS 68 mℓ/分/grBOD KLa (20°C) : 0.048 /分
	0.5	0.77	890	98	78	17.7	902	86	114	
	1.0	0.79	851	137	41	34.8	845	143	41	
	2.0	0.52	810	178	22	69.5	804	184	24	
	3.0	0.68	788	200	10	104.8	780	208	9	
	4.0	0.63	778	210	9	142.9	771	217	9	
	5.0	0.72	769	219	10.5	186.6	762	226	14.5	
	7.0	0.77	748	240	—	272.2	733	255	—	
4	0	3.39	728	0	96	0	728	0	128	水温 : 14.5°C MLSS : 1,445 ppm BOD-SS負荷 : 0.50/日 模型タンク 空気量 : 142 mℓ/分/ℓ 101 mℓ/分/grSS 195 mℓ/分/grBOD KLa (20°C) : 0.075 /分
	0.5	1.12	680	48	108	24.3	664	64	114	
	1.0	1.17	626	102	44	37.1	607	121	12	
	2.0	1.28	582	146	61	81.6	595	133	91	
	3.0	1.32	521	207	43	134.2	504	224	41	
	4.0	1.98	478	250	77	177.2	463	265	52	
	5.0	2.07	401	327	29	216.9	411	317	26	
	7.0	1.98	343	385	—	286.8	360	368	—	

1)



2)

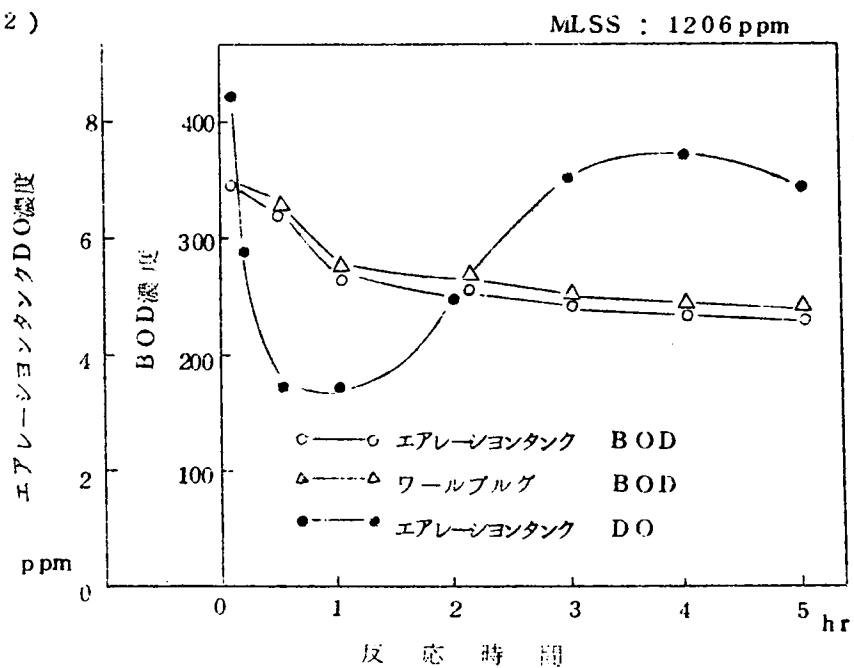
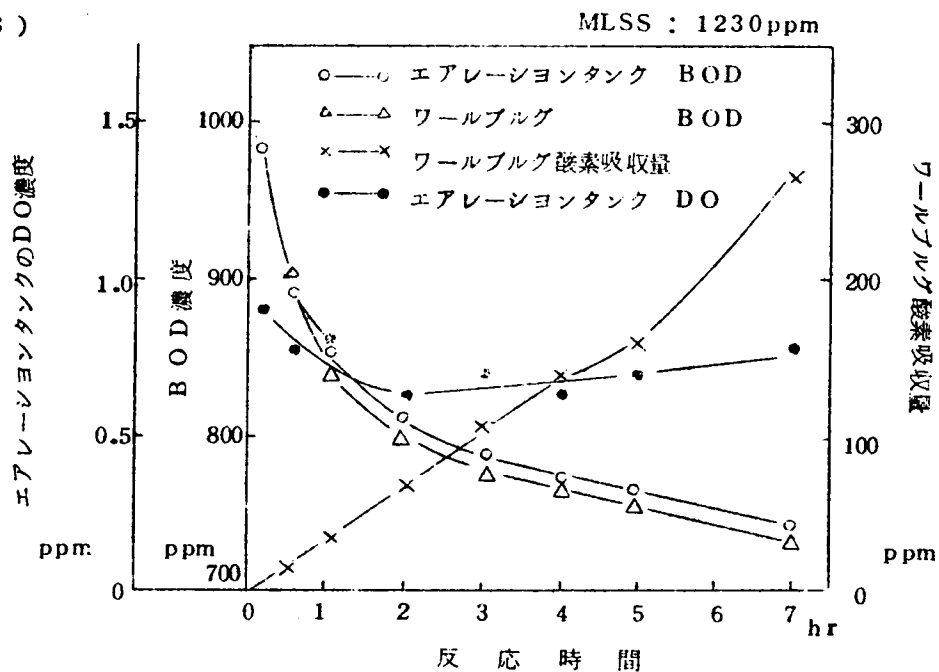


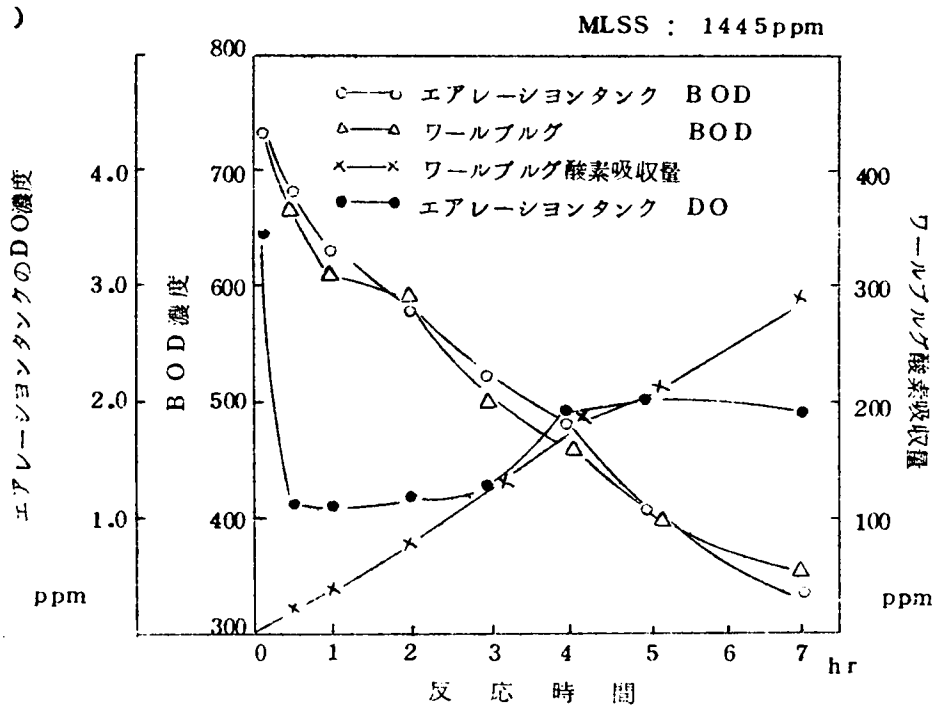
図-3-(17) せん回流式エアレーションタンクと大型ワーブルブルグ装置とのBOD除去速度の比較

図-3-(17)続

3)



4)



K_{La} 0.040 ~ 0.075 / 分 の範囲であるが、ワールブルグ反応フラスコでは約 0.2 / 分程度であり、3 ~ 5 倍の高い値である。ここで溶存酸素を示標にとつてみると、模型タンクの DO は実験 1) の 30 分後において 0.13 ppm を示しているが、他はすべて 0.5 ppm 以上存在している。ワールブルグフラスコ内の DO は実測できないが、 K_{La} 値からみて当然それ以上の高い値を示していることが考えられる。DO が 0.2 ~ 0.5 ppm 以上存在すれば、BOD 除去速度は DO に無関係であることが知られている²⁷⁾ が、これらの実験ではいずれも酸素濃度が浄化速度の制限因子とならない高い濃度にあつたものと解せられる。

一方、混合かく拌については、せん回流式混合と振とう式混合とのかく拌強度を比較する適当なパラメータが無いが、BOD 除去成績が同じ程度であることからみて実験設定条件のせん回流式エアレーションと Warburg の振とう方式とは活性汚泥反応に対して同程度の効果があるものと考えられる。

また Gaudy らは同様に散気式模型エアレーションタンク (容量 28.3ℓ) とワールブルグ装置とでの COD 除去量の比較を行なっている⁶³⁾。その結果によれば、ワールブルグ装置の振動数 90 回分に対し、模型タンク空気吹込量 100 ml / 分 / ℓ では COD 除去は Warburg 装置の方がわずかに勝っているが、空気吹込量が 300 ml / 分 / ℓ 以上では逆に模型タンクにおいて COD の除去量が増している。なお前者の場合模型タンクの DO は 4 時間まで零であり、後者では 0 ~ 2 時間を除いて DO 0.8 ppm 以上保たれている。

以上の結果を総合すると振とう方式を採用している Warburg 反応フラスコ内での基質 (BOD) 除去速度は K_{La} や混合かく拌強度に多少の差があるにもかかわらず、散気式エアレーション装置での基質除去速度とはほぼ類似の傾向が認められ、Warburg 装置で得られた結果から、散気式エアレーションタンク内で行なわれる成績を予測することができるといえよう。

4-3 溶解性の有機物の除去および代謝に関する活性汚泥微生物反応の動力学

4-3-1 動力学に関する従来の研究

2-3 でも少し触れたように活性汚泥微生物反応の動力学において、汚泥の増殖速度や基質除去、代謝速度などは、温度、pH、エアレーションなどの外的条件を一定にした場合を考え、いずれも基質濃度と活性汚泥濃度との関係として取りあつかわれている。

ここで活性汚泥による基質の消費、分解、汚泥の増殖および汚泥の自己酸化は式-(3.11)、(3.42)の基本式に示される。⁶⁴⁾

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{dS_s}{dt} + \frac{dO_s}{dt} \quad \dots\dots\dots (3.41)$$

$$\frac{dS_s}{dt} = \frac{dS_p}{dt} + \frac{dO_e}{dt} \quad \dots\dots\dots (3.42)$$

C : 基質, S_s : 細胞物質, O_s : 基質の分解に使用される酸素,

O_e : 細胞物質の自家(内生)呼吸に使用される酸素,

S_p : 細胞内の不活性有機物

栄養物が十分ある対数増殖期には微生物の増殖は微生物濃度のみに関係し、式-(3.43)が与えられている。

$$\frac{dS}{dt} = K_1 S \quad \dots\dots\dots (3.43)$$

K₁ : 汚泥増殖速度定数 S : 微生物濃度

式-(3.43)において $-dS = Y dc$ (Y= 定数, 基質の体合成への転換率)とし、式-(3.44)が考えられている。

$$Y \frac{dC}{dt} = -K_1 S \quad \dots\dots\dots (3.44)$$

エアレーションタンク内で S は近似的に一定とみなせば式-(3.44)の基質除去速度は基質濃度に関係な零次反応と考えられる。

また、基質濃度が低く、基質濃度が制限因子となる場合には微生物の増殖や基質の減少は基質濃度に比例するという仮定から 2-3 に示した式-(3.8)が考えられている。

$$-\frac{dS}{dt} = Y \frac{dC}{dt} = -K_2 C S \quad \dots\dots\dots (3.8)$$

式-(3.44)や(3.8)はもともと、単一微生物、単一基質において考えられている式であるが、これを活性汚泥のような混合微生物集団と複合基質との反応においても、微生物集団を SS, または VSS という一つの示標でまとめ、基質となる下水中の複雑な有機物群を BOD₅ というような一つの示標でまとめることにより、成立すると考えて展開されてきたのが、Garrett, Sawyer, Eckenfelder らの 2 相説である。²⁷⁾

一方、溶解性の単一基質を用いた個々の細菌の増殖および代謝において、Monod らによって式-(3.45)が提出されている。⁶⁵⁾

$$\frac{dS}{dt} = -Y \frac{dC}{dt} = \frac{K_3 C S}{K_4 + C} \dots\dots\dots (3.45)$$

式—(3.45)もまた活性汚泥の微生物反応に適用せられ、Stewart, Ludwig⁶⁶⁾やWilson⁴²⁾による1相説として知られている。

式—(3.45)は基質の高濃度域では零次反応、低濃度域では一次反応となり2相説と一致するが中間の濃度域では2相説と異なる。またこの式は酵素反応におけるMichaelis-Mentenの式—(3.20)と同型であり、微生物による基質の吸着と代謝との2段階の反応がちょうど基質と酵素との結合、および基質酵素複合物から新しい反応生成物を生じるという2段階の酵素反応形式と同様に考えられることから、酵素反応を基礎にして導かれたものである。

しかしながら酵素反応にも、Michaelisの式を基礎として多数のKineticsに関する式が提出されているように微生物反応でも式—(3.37)の高濃度阻害の型をとるものが認められている。⁶⁷⁾

また、Zollinger, Busch, Stummらは微生物による基質除去ならびに増殖速度はかなり低い基質濃度(10^{-7} Mol ~ 10^{-5} Mol)まで基質濃度に無関係な零次反応であると述べている。⁶⁸⁾ 北尾らも活性汚泥によるグルコースの除去においてかなり低濃度まで除去速度の変らないことを確認している。⁶⁹⁾

以上の結果を総合すれば従来提出されてきた活性汚泥の微生物反応式は零次反応、一次反応、あるいはMichaelis型の反応式である。

4—3—2 従来の活性汚泥のKineticsに関する批判と活性度の概念の導入

4—3—1で述べてきた活性汚泥による基質除去速度式はいずれも基質濃度と汚泥濃度との関数として取りあつかわれている。しかしながらそこでは(1)都市下水や有機性産業廃水のような複雑な有機物群全体を簡単にBODやCODなどで統一して表示しているものの、その示標のKineticsにおける意義についてはほとんど批判検討がなされていない、(2)同様に環境条件や汚泥の履歴などにより微生物種や量の異なる、つまり浄化能力のまちまちである活性汚泥を簡単にSS量やVSS懸であらわしている、(3)微生物反応が進行する過程における馴致や発育相の変化などを含めて汚泥の浄化能力、つまり活性度が変化する事実がほとんど無視されている。この点に関しては僅かにFairらが式—(3.46)、(3.47)に示すように反応速度定数が時間の経過や基質の減少によつて減少することを考慮している程度である。^{70), 71)}

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{K_2}{(1+mt)} \cdot C \quad \dots\dots\dots (3.46)$$

$$-\frac{dC}{dt} = \left(\frac{C}{C_0}\right)^n K_2 C \quad \dots\dots\dots (3.47)$$

K_2, m, n : 定数, C_0 : 初期基質濃度

(4) 消費された基質の体合成に転換される割合は厳密には定数といえない。(5) 自己消化の段階における汚泥からの基質の放出, 溶出現象について考慮が払われていない。

以上5つの点が従来の活性汚泥微生物反応式の問題点とみられるがこれらの問題に対する検討はすでに第1節, 第2節, 第3節で述べてきた。

すなわち(1)に関しては1-2-6に要約したように, ①浄化の機軸上BODをSol-BODとSS-BODとに分離して考えること, ②溶解性BODを微生物反応の基質の示標とする場合において, たとえBOD値が同じでもBODを構成している有機物の種類が異なればBOD除去速度が異なること, ③現状においては下水基質の総合示標としてBODが最上と考えられる。しかしながらBODを用いる場合には下水の種類をも明記することが必要である, などである。

(2) に関しては第2節で詳しく検討したように活性汚泥の溶解性基質除去能力および代謝能力を表示する基質(BOD)除去活性度および代謝(呼吸)活性度の意義を明らかにし, その測定法を確立した。つづいて各種の活性汚泥についてその活性度を測定し, 汚泥の種類によつて活性度が大きく変わることを明らかにした。

(3) に関しては第3節に記したように, 微生物反応の進行する過程における活性度変化を実測した。この活性度変化の因果関係を究明すること, ならびにその変化の数式化の課題は未解決であるが, 一応基質に馴致した汚泥では回分反応経過における活性度は最低と最高とで1.5倍程度の変化があり, 実際のエアレーションタンク中での位置による変化は平均値に対し65 ~ 153%であつた。

(4) に関しても2-4-1において検討を行なつている。

(5) に関してはまだ未解決の問題であるが, 汚泥から溶出した物質はもとの下水成分とは異なり浄化され難いものであるうえ, この状態になれば汚泥自体による再利用の能力も低下するので, 活性汚泥法による下水浄化末期の低基質濃度域では無視できない因子となる。

以上の結果を考慮して, つぎに活性度を導入した溶解性有機物の除去ならびに代謝(酸素吸収)に関する活性汚泥微生物反応式について考えてみた。

4-3-3 溶解性基質に対する活性度を導入した活性汚泥微生物反応式

4-1の酵素反応式を考慮し、第2節、第3節で述べた活性度の導入により、活性汚泥微生物反応式として式-(3.50)、(3.53)のモデルを考えた。

(1) 溶解性の有機物除去速度に関して

溶解性の基質除去速度

$$-\frac{dC_1}{dt} = \frac{a_1 K_1 C S}{a_{01} (K_2 + C + K_3 C^2)} \quad \dots\dots\dots (3.48)$$

汚泥からの有機物溶出速度

$$\frac{dC_2}{dt} = K_4 \frac{b_1}{b_0} S \quad \dots\dots\dots (3.49)$$

全溶解性有機物除去速度

$$-\frac{dC}{dt} = -\left(\frac{dC_1}{dt} + \frac{dC_2}{dt}\right) = \frac{a_1 K_1 C S}{a_{01} (K_2 + C + K_3 C^2)} - K_4 \frac{b_1}{b_0} S \quad \dots\dots\dots (3.50)$$

(2) 全酸素吸収速度に関して

溶解性基質の代謝による酸素吸収速度

$$\frac{dO_1}{dt} = \frac{a_2 K'_1 C S}{a_{02} (K'_2 + C + K'_3 C^2)} \quad \dots\dots\dots (3.51)$$

自家呼吸速度

$$\frac{dO_2}{dt} = K'_4 L S \quad \dots\dots\dots (3.52)$$

全酸素吸収速度

$$\frac{dO}{dt} = \frac{dO_1}{dt} + \frac{dO_2}{dt} = \frac{a_2 K'_1 C S}{a_{02} (K'_2 + C + K'_3 C^2)} + K'_4 L S \quad \dots\dots\dots (3.53)$$

dC_1/dt : 溶解性基質(BOD₅)除去速度 (ppm/hr)

dC_2/dt : 活性汚泥からの有機物(BOD₅)溶出速度 (ppm/hr)

a_{01} : 定数 K_1, K_2, K_3 の決定に用いた活性汚泥のその基質に対する
基質(BOD₅)除去活性度 (mg BOD/gr SS・hr)

a_1 : その活性汚泥の基質(BOD)除去活性度 (mg BOD/gs SS・hr)

a_{02} : 定数 K'_1 , K'_2 , K'_3 の決定に用いた活性汚泥のその基質に対する基質代謝
(呼吸)活性度 ($\text{mg O}_2/\text{gr SS} \cdot \text{hr}$)

a_2 : その活性汚泥の基質代謝(呼吸)活性度 ($\text{mg O}_2/\text{gr SS} \cdot \text{hr}$)

b_0 : 定数 K_4 の決定に用いた活性汚泥の自己消化溶出度 ($\text{mg BOD}/\text{gr SS} \cdot \text{hr}$)

b_1 : その活性汚泥の自己消化溶出度 ($\text{mg BOD}/\text{gr SS} \cdot \text{hr}$)

S : 活性汚泥濃度 (ppm)

L : 活性汚泥単位量中に存在する自家呼吸によつて消費される基質の酸素換算量
(汚泥の ult BOD) ($\text{mg O}_2/\text{mg S S}$)

$d\text{O}_1/dt$: 溶解性基質の代謝による酸素吸収速度 (ppm/hr)

$d\text{O}_2/dt$: 汚泥の自家呼吸による酸素吸収速度 (ppm/hr)

K_1, K_2, K_3 : 基質 (BOD_5) 除去に関する速度定数(基質の種類によつて
変わる定数) 単位は $K_1 (1/\text{hr})$, $K_2 (\text{ppm})$, $K_3 (1/\text{ppm})$,

K'_1, K'_2, K'_3 : 基質代謝(酸素吸収)に関する速度定数(基質の種類によつて変
わる定数) 単位は $K'_1 (1/\text{hr})$, $K'_2 (\text{ppm})$, $K'_3 (1/\text{ppm})$,

K_4 : 自己消化溶出度定数 ($1/\text{hr}$)

K'_4 : 自家呼吸定数 ($1/\text{hr}$)

(1) 式—(3.50)の説明

式—(3.50)中の式—(3.48)は、4—1—3に示した酵素反応式を基礎にしている。すなわち、式中、活性度を除いた項 $(K_1 CS)/(K_2 + C + K_3 C^2)$ は酵素反応を一般化したものであり、 $K_3 = 0$ のときには Michaelis Menten の式(式—(3.20))と同型となり、この型の中には Michaelis 型の反応として、Michaelis の式以外に阻害剤濃度を一定としたときの競合、非競合阻害の酵素反応形式(式—(3.25)および(3.31))も包括されている。一方 $K_3 > 0$ の場合には式—(3.37)に示す高濃度基質による阻害と同型となり、それによつて基質濃度が高くなると逆に反応速度が低下するという現象が説明される。

また第2項式—(3.49)は活性汚泥の自己消化作用により液中に放出される細胞内容物溶出速度をあらわしており、 b_1 は定数であるとはいひ難い。すなわち外部基質が少なくなり微生物によつて環境条件の悪化した時期には b_1 は大きくなるし、成長の盛んだ対数増殖期は b_1 は小さくなるのが考えられる。こうして溶出した物質はもともと与えられた基質と種類の異なるものであるから、加えた基質そのものを定量している場合には測定にかからずこの項

は無視できるが、BODやCODなどの共通の指標を用うる限りとくに低基質濃度域では無視できない。

ところで酵素反応と微生物反応との違いであるが、前者は主として単一基質、単一酵素との反応を取りあつた単位反応であり、後者はたとえばグルコースが炭酸ガスと水とに分解される過程においては2段階の反応があり、2種の酵素が作用している複合反応であることがあげられる。この場合、反応は逐次反応となるが、その全体の反応速度はその中の各素反応のうちで最もおそい素反応の速度に律せられ反応形式もまたその律速段階となる素反応形式にしたがうことになる。すなわち、反応を構成する段階がいくつあつても全体としての微生物反応が酵素反応形式と一致すると考えても不思議ではない。

また横の型で導入した活性度の項 a_1/a_{01} はつぎのような意味をもっている。 a_1/S は酵素反応における酵素量 E に相当し、 a_1 を導入することにより活性汚泥のもつ浄化能力の正当な評価が可能となる。さらに a_1 および S は、一般には微生物反応経過にしたがつて変化する。このことは酵素量 E が反応の進行過程において常に一定として取りあつかわれている酵素反応に比べて、微生物反応が本質的に異なる点である。 S の変化すなわち汚泥の増殖については常に論議されてきたが、 a_1 の変化については non growth Associate 型の発酵における生産活性の変化^{72), 73)} など、最近発酵工学の分野で注目されてきている以外にはほとんど考慮が払われていない。そこでは微生物の活性度変化は反応器内での滞留時間の関数として取りあつかわれており、式—(3.54)のように表現され、一分子反応や一分子自触反応式などを仮定しているが、活性汚泥の場合にはまだその一般型を明らかにしていない。

$$a_1 = f(\alpha, \beta, C, \dots, t) \quad \dots\dots\dots (3.54)$$

t : 反応時間, α, β, C, \dots : 基質の種類, 濃度, 温度, pHなどの種々の因子

a_1/a_{01} は活性度の項を無次元化するとともに、定数 K_1, K_2, K_3 が汚泥の活性度の違いによつて変らない。すなわち、 $-dC/dt$ がすべての基質濃度域で活性度に比例するという仮定が含まれている。もし K_1, K_2, K_3 などが汚泥の活性度によつて変わるならば活性汚泥の微生物反応式は非常に複雑なものとなる。

(2) 式—(3.53)の説明

式—(3.53)中の式—(3.51)は溶解性基質の代謝による酸素吸収を示す式である。この場合の式の誘導は式—(3.48)と全く同じである。すなわち、全酸素吸収速度から自

自家呼吸速度を差し引いた実質酸素吸収速度 (net oxygen uptake rate) は式— (3.48) と全く同様の概念によつて誘導されている。ただしここに導入した活性度は基質代謝 (呼吸) 活性度であり, ここに含まれている定数 K'_1 , K'_2 , K'_3 は式— (3.48) 中の定数 K_1 , K_2 , K_3 とは異なる。それは2—4で検討したように基質除去と基質代謝 (呼吸) 速度との間にずれがあるからである。

式— (3.52) は汚泥の自家呼吸に関する項である。一般に活性汚泥の内生 (自家) 呼吸による VSS の減少は

$$-d\text{vss}/dt = K'_4 \text{vss} \quad \dots\dots\dots (3.55)$$

のような一次反応式で示されている。⁷⁴⁾

しかしながらその速度定数 K'_4 は常に一定とはならず, Loading Velocity すなわち, kg 除去 BOD/日・kg MLVSS によつて変わり Conventional 法の汚泥では 0.05/日, 長時間ばつ気法のような低い負荷では 0.01 ~ 0.02/日 程度といわれている。^{66), 74)} このように VSS を示標にとつたとき K'_4 が一定値とならないのは VSS 中の酸化可能物質の割合が BOD/SS 負荷によつて異なるからである。したがつていま VSS 中の酸化可能物質のみを対象にすれば内生 (自家) 呼吸による細胞内基質の減少は一次反応として取りあつかえる見込みが立つ。このような観点から得たのが第2項であり, 式— (3.52) (3.53) 中の L は単位汚泥の ult BOD に相当する。しかしながら自家呼吸の中には2段階の O_2 呼吸を示すチーオーキシイック曲線をとるものもあり,⁷⁵⁾ これらの実験結果に関してはすでに報告した。⁷⁶⁾

4—3—4 式— (3.50), (3.53) の妥当性の検討とその定数の決定

式— (3.50), (3.53) の妥当性の検討と定数 K_1 , K_2 , K_3 および K'_1 , K'_2 , K'_3 , K'_4 などを決定するためにつぎの実験を行なつた。

(1) 各種基質についての基質 (BOD_5) 濃度と基質 (BOD_5) 除去速度および代謝 (呼吸) 速度との関係

基質として D—Glucose, D—Xylose, L—Arginine HCl, Na—Glutamate, NH_3 —Acetate, Na—Propionate, Urine, 消化脱離液, 合成下水 A を用い, 実験は大型 Warburg 検圧計により, 基質 (BOD) 濃度と活性汚泥単位量当りの BOD 除去速度および実質 O_2 吸収速度を実測した。

実験の温度は $20^\circ C$, pH は 7.0 である。

ここでBOD除去速度はワールブルグ反応フラスコ内のBODを実測することにより求めた。得られた結果のうち、 O_2 吸収速度と基質濃度との関係の一部はすでに2-3の図-3-(6)に記したが、それも含めてここにまとめると図-3-(18)、(19)のようになる。

図の結果をみると高濃度になると基質(BOD)除去速度が一定に落ちつく場合が大部分を占めているが、尿の場合には基質除去速度が最高を示すのはBOD 500 ppm 程度であり、それ以上の高濃度では逆に除去速度が低下している。

一方酵素吸収速度も同様に基質が高濃度になると一定に落ちつく場合と、逆に低下する場合とがあるが酵素吸収では高濃度で速度が低下する場合が多い。またBOD除去速度に比べて酵素吸収速度では最大速度に達するまでの基質濃度が低い。つまり Zollinger らの指摘しているように比較的低濃度まで零次反応的に進行する例が多い。

これらの実験結果を式-(3.48)、および(3.51)に照合させた結果は図-3-(18)の破線のようになり、実験結果はモデルと大体一致している。Lineweaver-Burkの方法その他⁵⁹⁾でそれぞれ求めた K_1 、 K_2 、 K_3 および K'_1 、 K'_2 、 K'_3 の値は表-3-(20)のようになる。

なお、ここで式-(3.49)の汚泥からの基質の溶出はとくに低基質濃度域でのみ問題となるものであるからここでは無視している。

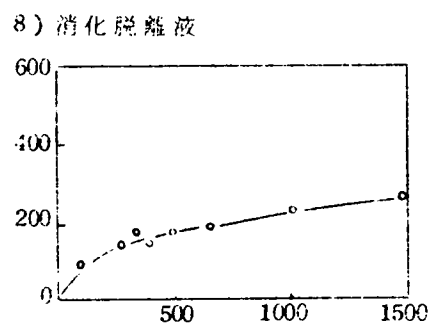
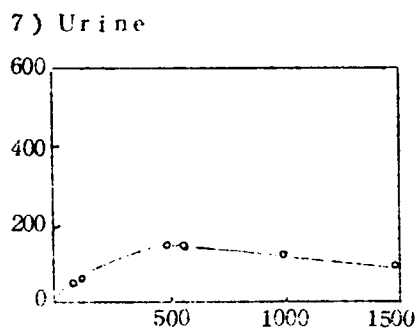
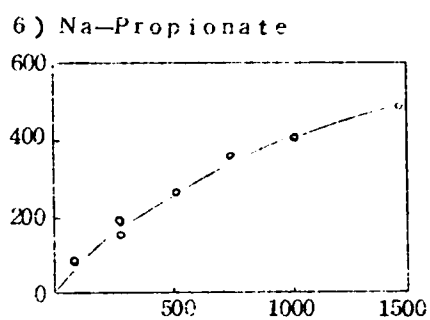
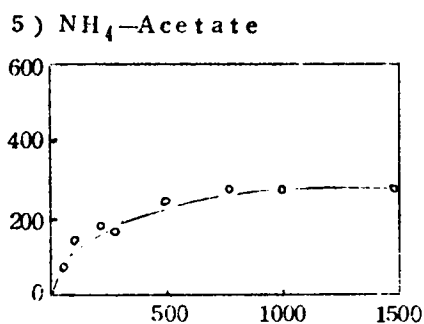
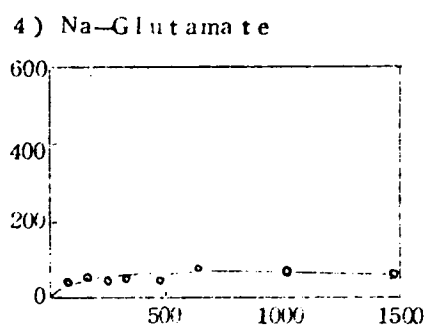
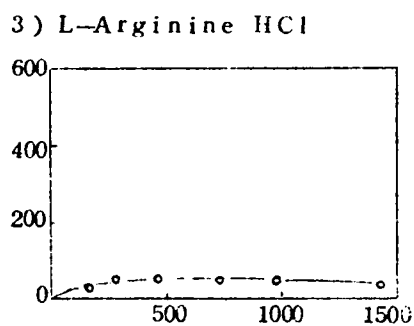
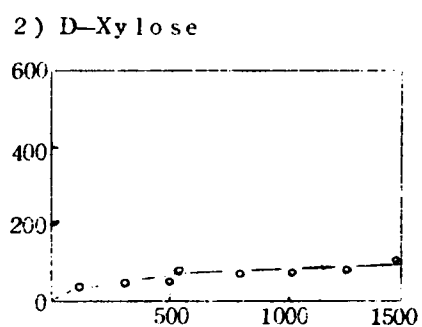
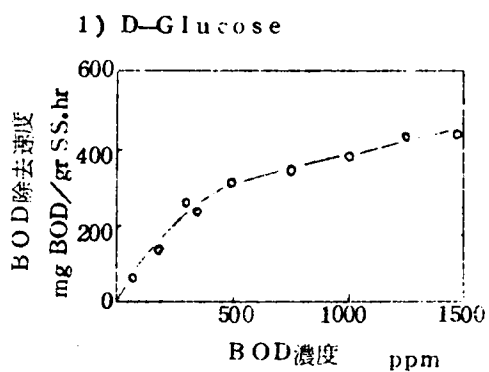


図-3-(18) 続

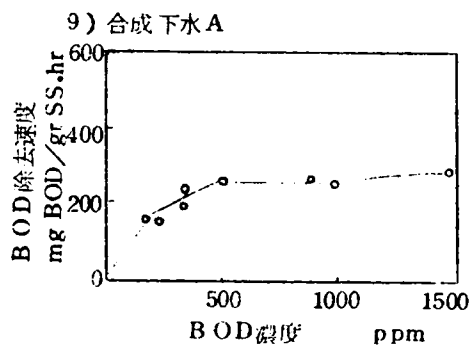
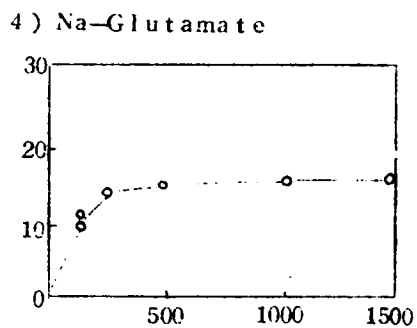
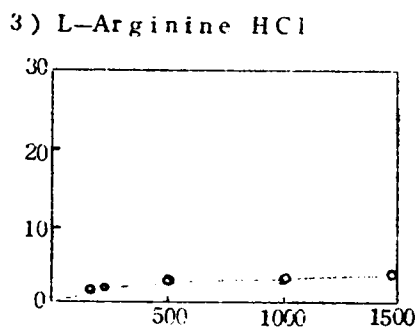
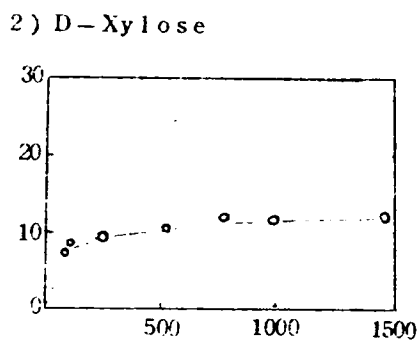
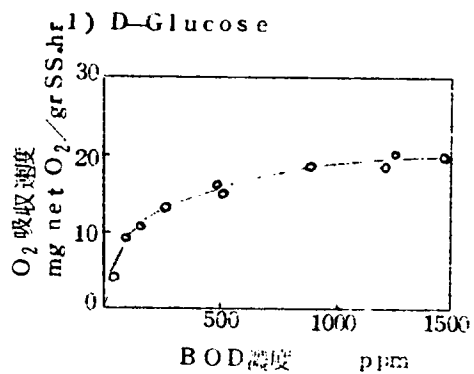


図-3-(18) 単位汚泥のBOD除去速度と基質(BOD)濃度との関係



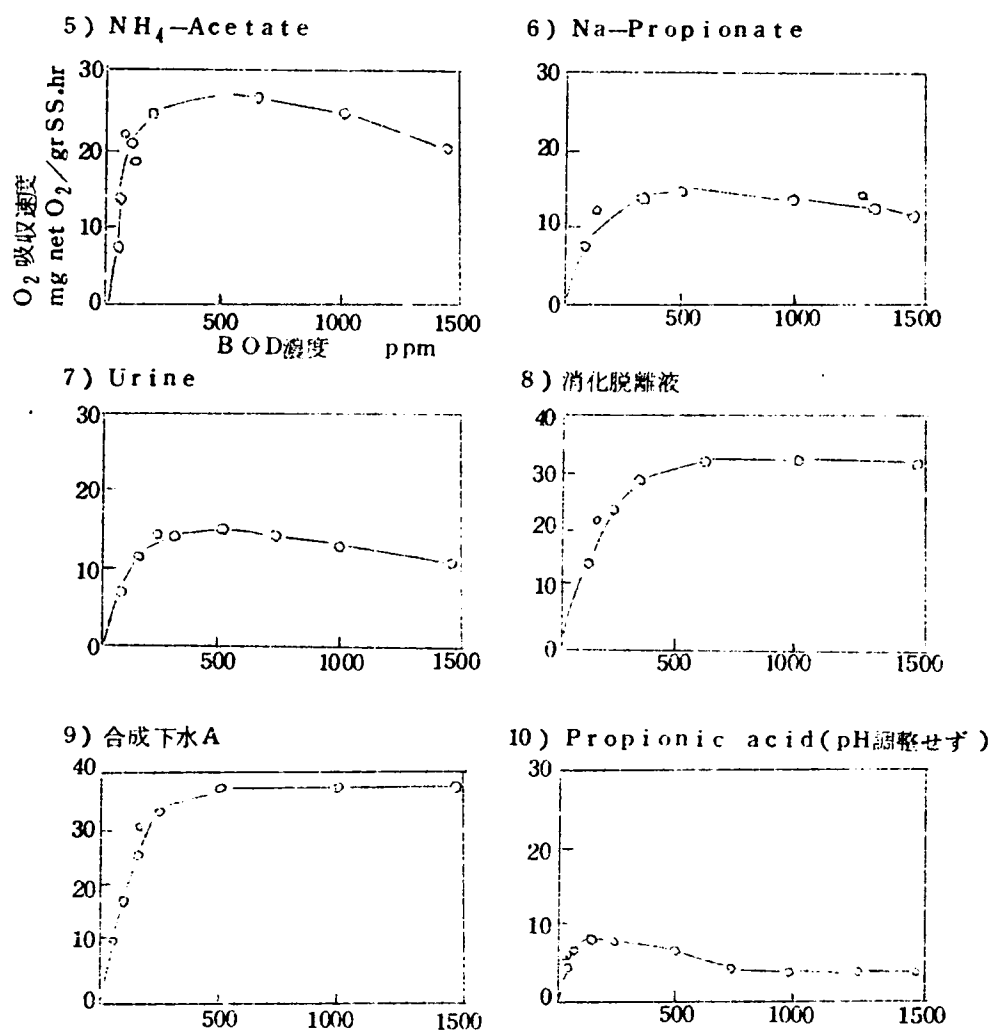


図-3-(19) 単位汚泥の酸素吸収速度と基質(BOD)濃度との関係

表-3-(20)

式-(3.48), (3.49)における a_{01} , a_{02} , K_1 , K_2 , K_3 および K'_1 , K'_2 , K'_3 の計算

$$\text{溶解性有機物 (BOD) の除去速度} \quad -\frac{dC_1}{dt} = \frac{a_1 K_1 C S}{a_{01}(K_2 + C + K_3 C^2)} \quad \dots\dots\dots (3.48)$$

$$\text{溶解性有機物の代謝による } O_2 \text{ 吸収速度} \quad \frac{dO_1}{dt} = \frac{a_2 K'_1 C S}{a_{02}(K'_2 + C + K'_3 C^2)} \quad \dots\dots\dots (3.51)$$

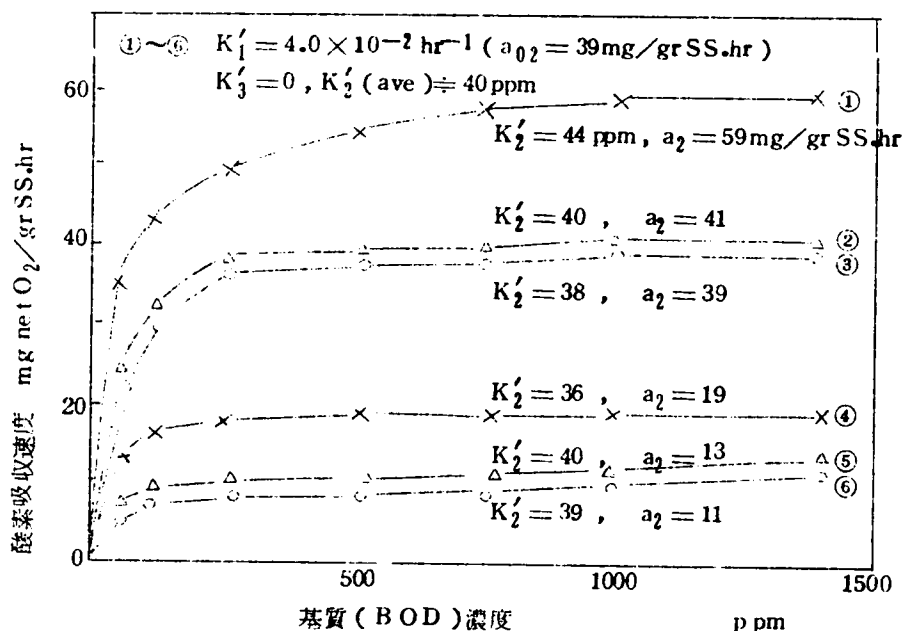
C: 基質濃度 BOD ppm S: 汚泥濃度 ppm

基 質 の 種 類	基質 (BOD) 除去速度			BOD ppm/hr		基質代謝 (O_2 吸収) 速度 met O_2 ppm/hr		
	K_1 (1/hr)	K_2 (ppm)	K_3 (1/ppm)	$\frac{a_1 \text{ BOD}}{\text{grSS} \cdot \text{hr}}$	K'_1 (1/hr)	K'_2 (ppm)	K'_3 (1/ppm)	$\frac{a_2 \text{ } O_2}{\text{grSS} \cdot \text{hr}}$
1. D-Glucose	0.58	480	0	390	0.020	50	6	19.0
2. D-Xylose	0.10	250	0	72	0.014	35	0	13.5
3. L-Arginine HCl	0.08	125	0	65	0.003	70	0	2.5
4. Na-Glutamate	0.07	110	0	70	0.015	25	0	14.5
5. NH_4 -Acetate	0.40	280	0.0002	270	0.067	100	0.0004	31.0
6. Na-Propionate	0.80	1,000	0	400	0.029	160	0.0010	13.5
7. Urine	0.53	880	0.0010	110	0.018	60	0.0002	14.0
8. 消化脱離液	0.30	300	0	230	0.035	30	0	34.0
9. 合成下水A	0.32	100	0	290	0.040	40	0	39.0
10. Propionic acid	—	—	—	—	0.020	100	0.0040	4.0

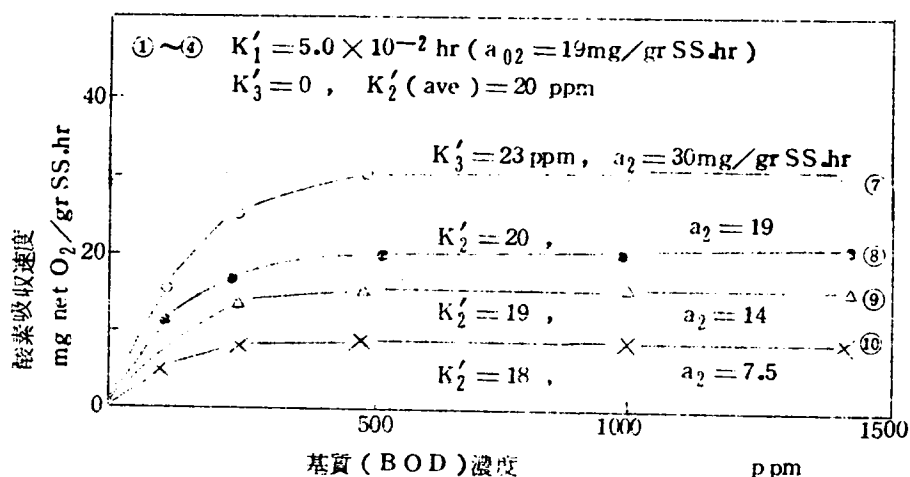
(2) 活性度の異なる汚泥の基質代謝 (O_2 吸収) 速度と基質濃度との関係の比較

すべての基質濃度において、基質除去速度および O_2 吸収速度がそれぞれ基質除去活性度と代謝 (吸収) 活性度とに比例するということが式—(3.48), (3.51) に対する重要な仮定である。この仮定の妥当性に対する検討はすでに 2—3—3 で行なっている。すなわち、図—3—(7) がそれであり、実験は基質として合成下水 A とグルコースを用いた 2 例に過ぎないが、一応酸素吸収速度に関し式—(3.13) が成立するので、上述の仮定が妥当なものであると考えられる。いま図—3—(7) において速度定数、 K'_1 , K'_2 , K'_3 および a_{O_2} を計算、記入すれば図—3—(20) のようになり、合成下水 (A) では $K'_1 = 4.0 \times 10^{-2} \text{ hr}^{-1}$ ($a_{O_2} = 39 \text{ mg } O_2 / \text{gr SS} \cdot \text{hr}$), $K'_3 = 0$, $K'_2 = 36 \sim 44 \text{ ppm}$ (平均 40 ppm) となつて K'_2 もほぼ一致している。また、グルコースの場合には $K'_1 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ hr}^{-1}$ ($a_{O_2} = 19 \text{ mg } O_2 / \text{gr SS} \cdot \text{hr}$), $K'_3 = 0$, $K'_2 = 18 \sim 23 \text{ ppm}$ (平均 20 ppm) であり K'_2 もほぼ一致している。

1) 合成下水 A



2) D-Glucose



- | | |
|----------------------|------------------|
| ① フェノールで培養した汚泥 | ⑦ グルコースで培養した汚泥 |
| ② 合成下水 A で培養した汚泥 | ⑧ 合成下水 A で培養した汚泥 |
| ③ ペプトン, グルコースで培養した汚泥 | ⑨ 京都市処理場返送汚泥 |
| ④ 京都市処理場返送汚泥 | ⑩ 培養後放置しておいた汚泥 |
| ⑤ 京都市処理場試験そう汚泥 | |
| ⑥ アルコール廢液中で培養した汚泥 | |

$$\frac{dO_1}{dt} = \frac{a_2 K'_1 C S}{a_{02} (K'_2 + C + K'_3 C^2)}$$

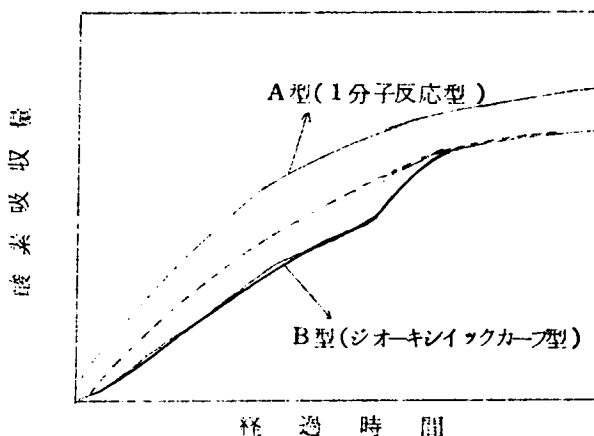
図-3-(20) 種々の汚泥の基質除去速度と基質 (BOD) 濃度との関係

(3) 活性汚泥からの有機物の溶出速度について

式—(3.49)は基質濃度が低くなる場合に問題となるもので、2—2, 表—3—(10)の実験6のように基質を加えないで汚泥にエアレーションを続けていくとCODやBODの増加が認められる。活性汚泥法によつて100%のBODやCOD除去ができないのはこのためによるものと考えられる。ところで K_4 , b_0 , b_1 , などの数値については直接の実測資料がないが式—(3.51)の K_4' の値からおおよそ推定することができる。すなわち、好気性消化における K_4' として0.1/日以下を考えると、活性汚泥の成分組成 ($C_5H_7NO_2$) より TOD 1.412 g/gr SS. となるので、 $K_4' b_1/b_0$ は $(1.412 \times 0.1)/24 \text{ hr}$ より小さい値となる。したがつて汚泥濃度 1,000 ppm としたとき溶出する BOD_5 は 6.0 ppm/hr 以下、もつとも汚泥の $BOD/TOD = 0.5$ とすれば、溶出 BOD_5 は 3.0 ppm/hr 以下となる。

(4) 自家呼吸速度について

式—(3.52)を検討するために、warburg 検圧計により、自家呼吸に関する単位汚泥量当りの O_2 吸収量と時間 (hr) との関係のプロットしたところ図—3—(21)に示すA型をとるものとB型をとるものとに大別された。前者は一次反応型であり、測定試料の約80%を占めている。また後者はデオキシイックカーブ (diauxic Curve) 型であり、実測試料の約20%がこれに属していた。ここでB型も巨視的にみれば図中点線で示すようにA型に帰すこともできる。そこで自家呼吸速度が式—(3.52)にしたがうものとして K_4'



図—3—(21) 活性汚泥の自家呼吸量と時間の関係 (模式図)

を求めると大部分(約80%)が 0.03 hr^{-1} となつた。また汚泥中の酸化可能物質の酸素換算量 L は $1,200 \text{ mg O}_2/\text{gr SS}$ 以下の任意の値を示したが、これは L の上限値が汚泥の組成を $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ とするときの値 $1,412 \text{ mg O}_2/\text{gr SS}$ よりやや低い値であつたことを示している。結局、汚泥の自家呼吸は巨視的にみて比例定数を 0.03 hr^{-1} とする一次反応式とみなすことができる。

4-3-5 4-3の要約

活性汚泥の微生物反応式として溶解性基質(BOD)除去速度および全酸素吸収(代謝)速度に関する速度式(式-(3.50),(3.53))を提案した。

これらの式は酵素反応式を基礎にしているが、活性汚泥の活性度という概念を導入することにより、汚泥の正当な浄化能力を表示するとともに、4-3-4の実験結果より、式-(3.50),(3.53)のモデルにほぼしたがうことを実証し、 BOD_5 を基質の示標にとつたときのそれぞれの基質に対する定数 K_1, K_2, K_3 や K'_1, K'_2, K'_3, K'_4 の決定を行なつたが4-2で検討した結果から、大型 Warburg 装置で得られたこれらの数値が実際のエアレーションタンクのようなせん回流式エアレーションタンク中での数値とほぼ等しくなることが考えられる。しかしながらこれまでたびたび述べてきたように反応進行の経過において汚泥の活性度自体が変化する場合にはその変化の実態が把握されない限り、式-(3.50),(3.53)の結果から反応後の浄化成績を予測することはできない。

4-4 活性汚泥微生物反応に対する浮遊物の影響

4-4-1 概 説

3-1-2で述べたように活性汚泥の代謝作用によつて除去されるのは主として溶解性の有機物であるが、汚水中には浮遊有機物が全体の約 $1/4 \sim 2/3$ を占め、これらの浮遊物の存在を無視することはできない。そうして浮遊物を除去することも溶解性物質の除去と同様、実際の下水処理においてきわめて重要な処理操作となつている。

この浮遊物除去には沈殿などの物理的な手段が用いられるが、沈殿除去率を向上させるには活性汚泥による浮遊物の付着凝集作用や汚泥自身の凝集作用などが大きく影響している。いま MLSS のフロック形成に関係する因子はつぎのようなものが考えられる。

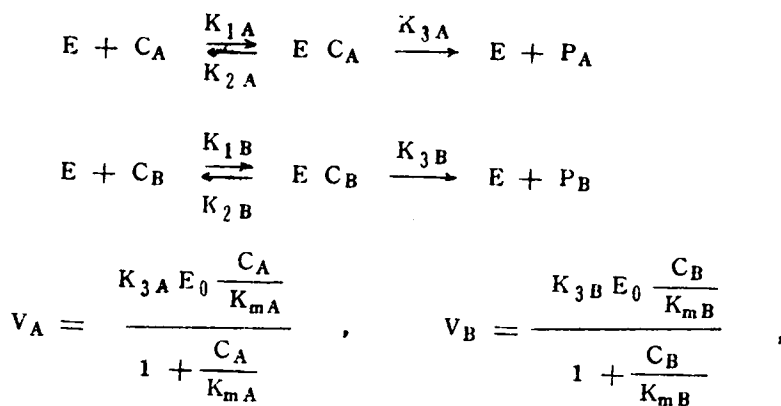
①エアレーションタンクに流入する SS の種類、大きさ、量、②返送汚泥の性質、…… SS の付着、凝集、代謝能力および汚泥の沈降分離能力、③返送汚泥の量、④エアレーションタンクに流入する溶解性有機物の種類と量(SS 除去におよぼす影響を考慮して)、

⑤エアレーションタンクの操作条件……エアレーション，かく拌，反応時間，温度など，これらを組み合わせて生物凝集に関する Kinetics が構成される。本論文では直接こうした生物凝集の課題について触れていないがその重要性は認識しておく必要がある。4—4 ではこうした浮遊物の存在が4—3で述べた溶解性有機物の除去および代謝（ O_2 吸収）におよぼす影響と浮遊物自体の代謝について検討を行なった。

4—4—2 浮遊性有機物と溶解性有機物とが共存する場合に考えられる問題

細胞内基質と細胞外基質とが同時に存在する場合も同様であるが，いま活性汚泥に利用される浮遊物基質と溶解性基質との2種の基質が同時に存在する場合，これは代謝選択（Metabolic Selection）の問題であり，①両基質がたがいに影響を受けることなく独立的に利用される，②両基質がたがいに影響を受け(a)相互の反応が促進される，(b)相互の反応が阻害される，(c)一方の反応が促進され，一方の反応が阻害される，の4つの場合が考えられる。

酵素反応において2種の基質が全く別の酵素によつて分解され，たがいに影響をおよぼさない場合には，両基質の共存する場合の利用速度はそれぞれ単一基質利用速度の和となるが，2種の基質が同一酵素によつて利用される場合には式—(3.56)のように単一基質利用速度の和より低くなる。⁷⁷⁾



$$V'_A = \frac{K_{3A} E_0 \frac{C_A}{K_{mA}}}{1 + \frac{C_A}{K_{mA}} + \frac{C_B}{K_{mB}}} < V_A$$

..... (3.56)

$$V'_B = \frac{K_{3B} E_0 \frac{C_B}{K_{mB}}}{1 + \frac{C_B}{K_{mB}} + \frac{C_A}{K_{mA}}} < V_B$$

$$V'_A + V'_B < V_A + V_B$$

..... (3.57)

V_A : 基質 C_A 単独に存在する場合の基質利用速度 (Michaelis Menten の式, 式-(3.20))

V_B : 基質 C_B 単独に存在する場合の基質利用速度 (Michaelis Menten の式, 式-(3.20))

V'_A : 基質 C_A, C_B が共存する場合の C_A 利用速度

V'_B : 基質 C_A, C_B が共存する場合の C_B 利用速度

$$K_{mA} = (K_{2A} + K_{3A}) / K_{1A}$$

$$K_{mB} = (K_{2B} + K_{3B}) / K_{1B}$$

酵素反応でこのような解析がなされているが, 活性汚泥の反応においては浮遊物と溶解性物質との代謝選択についていかなる関係が存在するかは, こうした関係以外に多くの問題が存在するので非常に複雑になるが, 現実にはどのような影響を受けているかを実験的にしらべた。その結果を4-4-3に記す。

4-4-3 溶解性基質 (BOD) 除去および代謝 (O_2 吸収) 速度におよぼす浮遊物質の影響。

エアレーションタンクに溶解性有機物とともに流入した浮遊物が溶解性有機物の除去および代謝速度にどの程度の影響をおよぼすかを検討するため, Warburg 反応フラスコ内において浮遊物を加えた場合と加えない場合において, 溶解性基質の減少, O_2 吸収量の増加, を比較した。この際加えるべき浮遊物の量と質とを吟味しなければならないが, 実験には実際にエアレーションタンクに流入している浮遊物を用いることにし, 京都市鳥羽下水処理場エアレーションタンク流入下水中の浮遊物を採集し浮遊物試料とした。また溶解性の基質として用いた

のは浮遊物を除いた鳥羽下水処理場流入下水と合成下水Aおよびその複合基質である。実験結果を図-3-(22)に示す。

浮遊物は遠心分離して集めたもので、その添加率は 476 ~ 1870 ppm であり、実際タンク流入する濃度より遙かに高濃度であるが、それは浮遊物の影響を拡大してみるためである。実験の結果、この程度の高い浮遊物濃度では浮遊物の存在が多少とも溶解性BODの除去に対してマイナスの影響を与えている。そうしてその影響は浮遊物濃度が高い程、また浮遊物のもつSS-BODの高い程大きいようである。

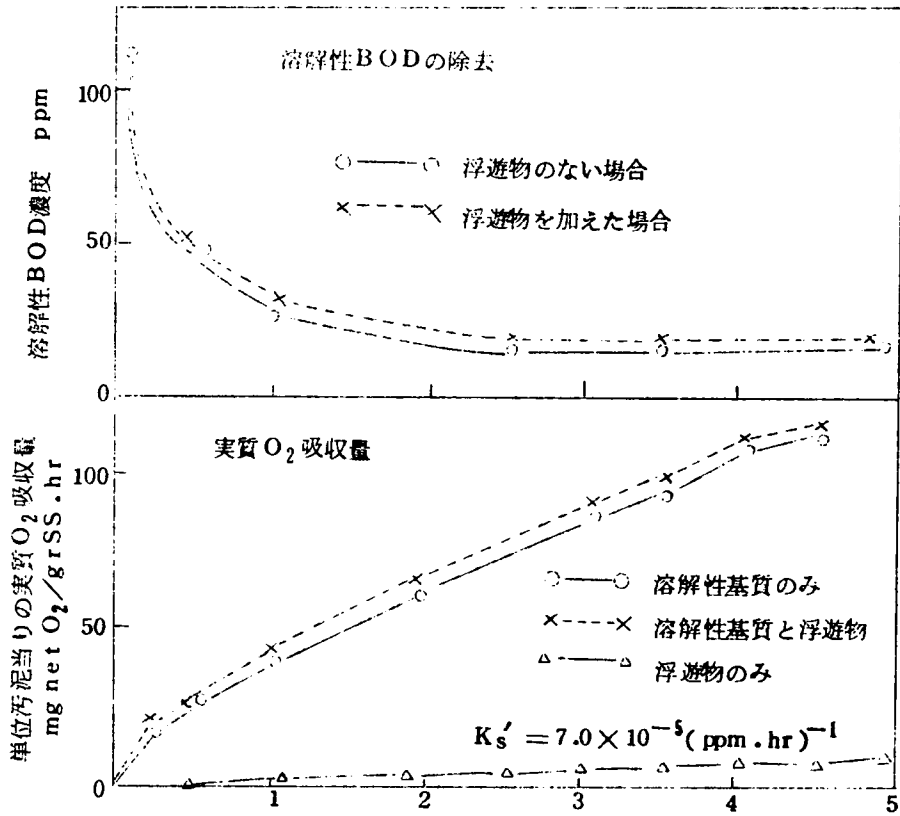
いま実験結果から浮遊物の存在による各時間ごとの除去率の低下を概算してみると、3~8%程度となつている。しかしながら実際のエアレーションタンクに流入する浮遊物量は 150 ppm 程度であるから、その影響はさらに低下する。

一方、溶解性物質の代謝(O_2 吸収)に対する浮遊物の影響をみると、溶解性物質のみの場合の O_2 吸収量と浮遊物のみの場合の O_2 吸収量との和が両者を混合した場合の O_2 吸収量にほぼ一致する。全体的に浮遊物の影響はほとんどないようである。

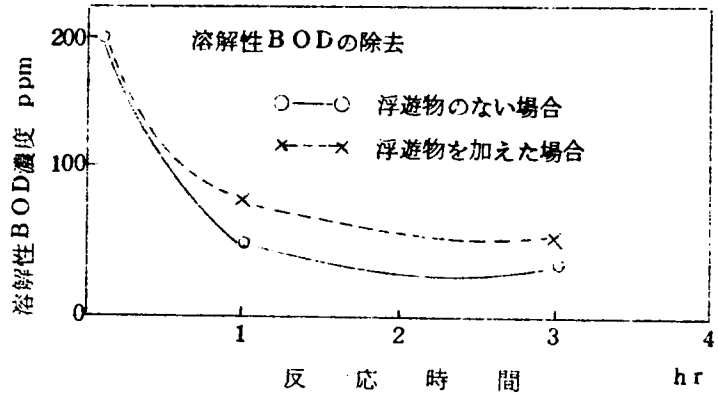
浮遊物の存在が溶解性の基質(BOD)除去に対しては僅かながら阻害効果を示し、その代謝(O_2 吸収)に対してはほとんど阻害作用を示さないという事実は、浮遊物が存在しても代謝するに必要なだけの溶解性基質が微生物体内に十分に供給されていることを意味している。

1) 溶解性基質 : 京都市鳥羽下水処理場流入溶解性下水

(a) 活性汚泥 758 ppm, 浮遊物 476 ppm, SS-BOD 44 ppm の場合

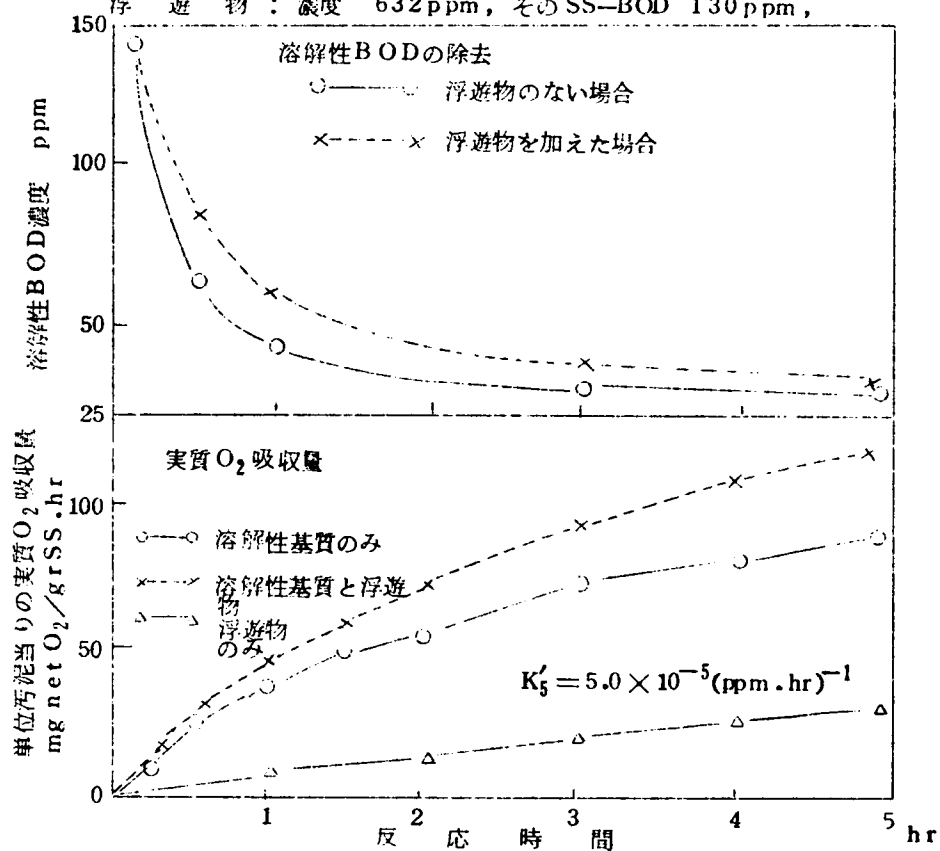


(b) 活性汚泥 922 ppm, 浮遊物 428 ppm, SS-BOD 196 ppm の場合



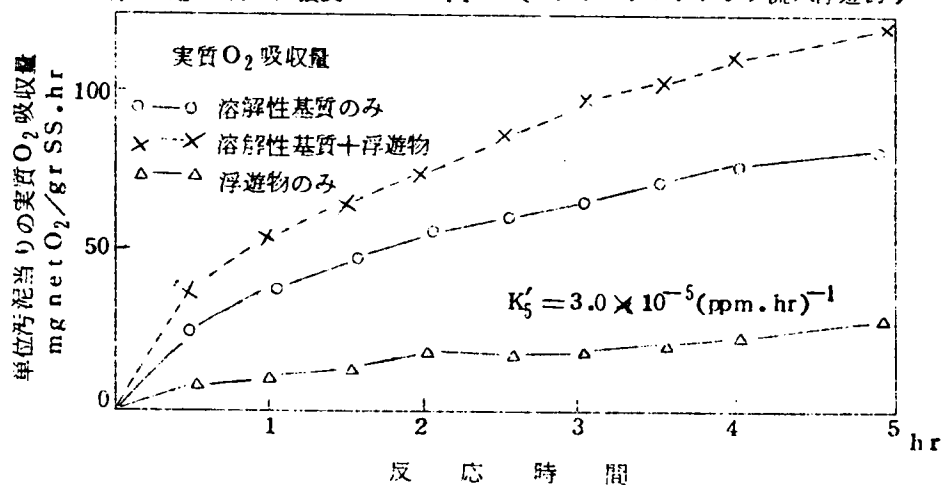
(c) 活性汚泥濃度 : 1,007 ppm

浮遊物 : 濃度 632 ppm, その SS-BOD 130 ppm,



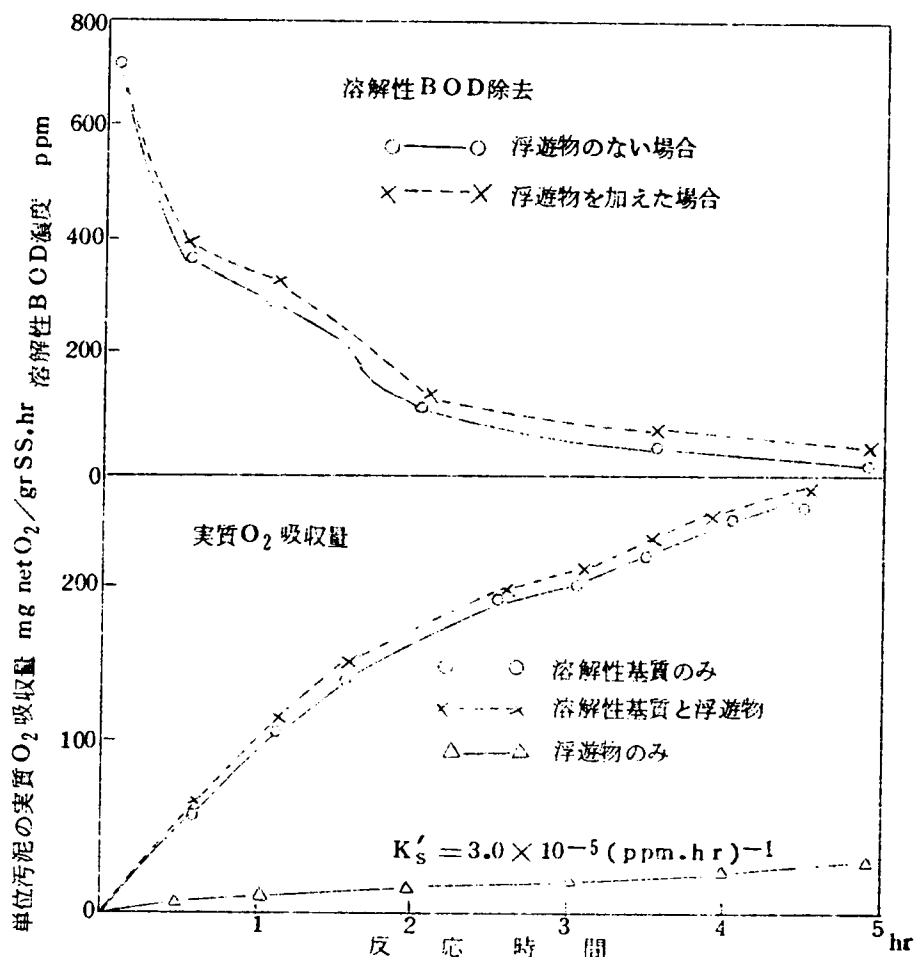
(d) 活性汚泥濃度 : 1,112 ppm

浮遊物 : 濃度 1870 ppm (エアレーションタンク流入浮遊物)



2) 溶解性基質 : 京都市烏羽下水処理場流入溶解性下水+合成下水A

(a) 活性汚泥 1,077 ppm, 浮遊物 885 ppm, SS-BOD 225 ppm



(b) 活性汚泥 922 ppm, 浮遊物 536 ppm, SS-BOD 261 ppm

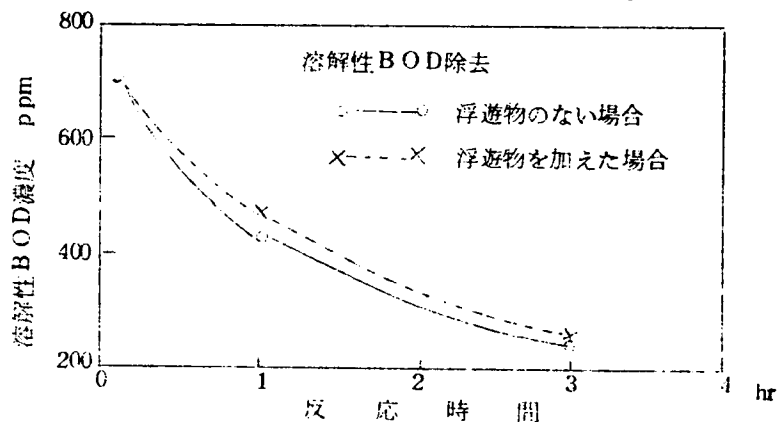


図-3-(22) 浮遊物の存在が活性汚泥による代謝および溶解性基質の除去におよぼす影響
(大型Warburg換圧装置)(浮遊物はエアレーションタンク流入浮遊物)

4-4-4 浮遊物の影響を考慮した活性汚泥微生物反応式

(1) 溶解性基質 (BOD₅) 除去速度式の予測

式-(3.50)に示す溶解性基質除去速度式の第一項, 式-(3.48)において, 定数 $K_3 = 0$ の場合について考えてみる。

この場合式-(3.48)は式-(3.58)となり式-(3.45)と同型となる。

$$-\frac{dC_1}{dt} = \frac{a_1 K_1 C S}{a_{01} (K_2 + C)} \quad \dots\dots\dots (3.58)$$

式-(3.58)において, 浮遊物が反応阻害する場合ちょうど4-4-2で述べた酵素反応(2つの基質が同時に同一酵素と反応する場合)の式-(3.56)に相当すると考えたとき K_2 は K_2' とおきかえられ, ここで C' は代謝され難いから一定と考えると K_2' は定数となり, 式-(3.58)は(3.60)となる。

$$K_2' = \left(1 + \frac{C_S}{K_m'}\right) K_2 > K_2' = \text{一定} \quad \dots\dots\dots (3.59)$$

ここで K_2' : 浮遊物が存在する場合の溶解性基質除去に対する反応速度定数 (ppm)

C_S : 浮遊物濃度 SS-BOD, ppm

K_m' : 速度定数

$$-\left(\frac{dC_1}{dt}\right)' = \frac{a_1 K_1 C S}{a_{01} (K_2' + C)} \quad \dots\dots\dots (3.60)$$

ここで $(dC_1/dt)'$: 浮遊物が存在する場合の溶解性基質 (BOD) 除去速度

したがって浮遊物の存在する場合の基質除去速度低下率 y は式-(3.61)であらわされる。

$$y = \left(\frac{dC}{dt}\right)' / \left(\frac{dC}{dt}\right) = \frac{K_2 + C}{K_2' + C} \quad \dots\dots\dots (3.61)$$

以上の結果, 浮遊物の存在する場合の溶解性基質 (BOD) の除去速度式もまた, 速度定数 K_2 が変わるだけで式-(3.50)の溶解性基質除去速度式に一致することが予測される。しかしながら4-4-3に示した実験結果のみでは資料にとほしく, その妥当性を実証するまでには至っていない。

(2) 浮遊物が存在する場合の基質代謝 (酸素吸収) 速度式

4-4-3の実験により浮遊物が存在する場合においても, 溶解性基質の代謝 (呼吸) 速度

に對した變化のないことが示されたが、浮遊物の存在する場合には式—(3.53)に新たに浮遊物の代謝による O_2 吸収速度式を加えねばならない。したがつてその場合の全 O_2 吸収速度は式—(3.62)で示される。

$$\begin{aligned} \frac{dO}{dt} &= \frac{dO_1}{dt} + \frac{dO_2}{dt} + \frac{dO_3}{dt} \\ &= \frac{a_2 K'_1 C S}{a_{02} (K'_2 + C + K'_3 C^2)} + K'_4 L S + K'_5 C' \frac{a_3}{a_{03}} S \\ &\dots\dots\dots (3.62) \end{aligned}$$

ここで $\frac{dO_3}{dt}$: 浮遊物基質の代謝による酸素吸収速度 (ppm/hr)

C' : 浮遊物基質濃度 (SS-BOD₅) (ppm)

a_3 : その浮遊物基質に対する活性汚泥の代謝(呼吸)活性度
(mg O_2 /gr SS.hr)

a_{03} : 定数 K'_5 の決定に用いた活性汚泥のその浮遊物基質に対する代謝
(呼吸)活性度 (mg O_2 /gr SS.hr)

S : 活性汚泥濃度 (ppm)

K'_5 : 浮遊物基質の代謝による酸素吸収速度定数 (1/ppm.hr) (浮遊物を構成している有機物の種類によつて異なる定数)

すなわち、図—3—(22)の実験結果より浮遊物基質の代謝(O_2 吸収)速度がその浮遊物のSS-BOD濃度、活性汚泥濃度およびその活性汚泥のその浮遊物基質に対する代謝活性度(この活性度についてはまだ検討していないが溶解性基質の代謝の場合と同様に考えた。)に比例することを想定し、その速度定数 K'_5 を概算すると $3.0 \sim 7.0 \times 10^{-5} (\text{ppm} \cdot \text{hr})^{-1}$ 程度であり、この実験のように浮遊物濃度 428 ~ 1,870 ppm の高濃度では浮遊物の代謝による O_2 吸収量は溶解性基質の代謝による O_2 吸収量の約 1/3 程度を占めることがあるが、実際のエアレーションタンクの流入水では浮遊物濃度もそれ程高くないので浮遊物の代謝による O_2 吸収量はそれより低い割合となる。

4—4—5 4—4の要約

実際の下水処理においては溶解性有機物とともに、浮遊物の除去もまた重要な下水浄化作業であり、エアレーションタンクに流入した浮遊物自身は活性汚泥によつて代謝分解されるというよりもむしろ汚泥による(生物)凝集、沈降分離などの物理的手段によつて除去されるの

が大部分を占めるが4—4では浮遊物が代謝されることによる酸素吸収速度およびそれが溶解性基質の除去速度におよぼす影響について検討した。まず、浮遊物（固形物）の存在は溶解性基質（BOD）除去速度には多少の影響をあたえるが、溶解性基質の代謝（呼吸）速度にはそれ程影響を与えないことを確かめ、さらに浮遊物の代謝速度が巨視的にみて1次反応式と考えられることを確認した。つづいて酵素反応式を参照して浮遊物が存在する場合の溶解性基質の除去速度をあらわす速度式を推定した。（式—（3・60））この式は式—（3・58）と定数 K_2 値が変わるだけで同型となる。

さらに浮遊物の代謝による酸素吸収をも考慮して、浮遊物が存在する場合の全酸素吸収速度をあらわす式—（3・62）を提案した。この式は式—（3・53）に浮遊物の代謝による酸素吸収速度が加わったものである。この酸素吸収速度式はエアレーションタンクへの酸素供給率を決定する式として重要な意義をもつ。

第5節 活性汚泥の浄化能力と培養環境条件に関する2・3の検討

5—1 概説

第2節で活性汚泥の浄化能力を表示する基質除去および代謝（呼吸）活性度の測定法を確立し、第3節においては下水浄化反応経過における活性度変化を追究し、第4節においては、この活性度の示標を導入して、溶解性有機物の除去および代謝（ O_2 ）吸収速度に関する活性汚泥微生物反応式を提案した。

この活性汚泥微生物反応式は対象とする下水基質の種類と濃度、活性汚泥の濃度と活性度、と基質除去および代謝（ O_2 吸収）速度との関係を示したものであるが、その他の反応速度に関係する重要な環境因子、たとえば温度、pH、溶存酸素濃度や混合かく拌の条件などはすべて一定とし定数として取りあつたものである。

しかしながらさまざまな種類の廃水に対し、さまざまな操作条件で活性汚泥処理を行なう場合、広範囲にわたる諸条件の変化に対処する普遍的な活性汚泥微生物反応関係の把握が必要である。ここにおいて、温度、pH、溶存酸素濃度などの操作、環境条件によつて浄化速度がどのように影響されるかという問題、あるいは処理の対象となるべき基質の違いによつて活性汚泥の生育状態がどのように変わり、たがいに浄化能力がどう変化するかという問題、さらにしばしば産業廃水中に含まれている重金属イオンなどの微生物生育阻害物質の存在が反応速度にどの程度影響するかという問題などが研究課題として提出される。前者、すなわち、第4節

に示した微生物反応式が反応に直接関与する物質相互間の関係を示すたての関係と考えるならば、後者、すなわち、本節で述べる培養、環境条件の変化のおよぼす影響はよこの関係を示すものといえよう。

ところで活性汚泥の浄化能力に関係する培養、環境条件の影響をしらべる場合に不可欠の問題は汚泥の馴致の問題である。この馴致の問題は単に基質に対するものに限らず、あらゆる環境条件の変化に対しても適用されることに注目しなければならない。すなわち、温度変化に対しては汚泥の温度馴致、pH変化に対してはpH馴致、溶存酸素に対してもDO馴致ということがあてはまる。したがってこれら環境変化をしらべるにあたり単にある活性汚泥に対し一時的な環境変化を与えてその影響を知ることばかりではなく、その環境に対して十分に馴致させた汚泥についてもその影響を比較検討することが必要である。このことは化学反応や酵素反応においてpHや温度の影響が論じられる場合にしばしば用いられている解析法、たとえば電離平衡理論、ArrheniusやEyringの理論などの理論⁷⁸⁾がそのまま適用され難いことを意味している。

つぎにこうした基質の種類や環境条件、あるいは阻害剤が汚泥の浄化能力にあたえる影響を何によつて評価すべきかについて考えてみる。通常これらの影響は基質除去率の比較によつて検討されている場合が多いが、その測定の条件はまちまちである。ここでいう浄化能力とは2-1に述べた溶解性基質除去および代謝(O_2 吸収)能力、浮遊物吸着除去能力あるいは活性汚泥の沈降分離性能などを総称しているが、著者は溶解性基質の除去や代謝(O_2 吸収)に対しては活性度測定と同一の条件で比較することにした。たとえば温度の影響に対しては温度以外の条件については活性度測定と同一条件で、pHに対してはpH以外の項目については活性度測定と同一条件で測定し、単位汚泥、単位時間(g SS・hr)当りの除去BOD mg数や O_2 吸収mg数で表示するという意味である。こうして得られた値に対して活性度の定義を拡大して、ある温度Aにおいて測定されたものでは温度Aにおける活性度、あるpHにおいて測定されたものではそのpHにおける活性度というように表示することにする。こうしておけば、たとえば温度A、pH Bを行なわれた活性汚泥法処理では、温度A、pH Bに対する汚泥の活性度を測定しておき、その活性度を代入して温度A、pH Bにおける活性汚泥微生物反応式が構成される利点がある。

一方、汚泥の沈降性能や上澄液の清澄度などの汚泥分離に関する浄化能力の表示には従来から使用されているSVIや透視度、濁度などをそのまま用いた。しかしながらこれらの示標についても改めて検討する必要がある。

さて、いま述べてきたいわゆるよこの関係と称する多くの諸問題のうち、本節で具体的にとりあげた問題は環境因子として現実の処理において大きな意味をもつ温度、pH、阻害剤の代表例として重金属イオンの銅の影響および基質の種類により活性汚泥処理がどう変わるかその相互関係を把握するため代謝過程の関係が明らかにされている14種の基質の変化に対する影響などである。

また、本節の主題とは直接関係がないが、汚泥の好気性処理過程における汚泥内物質の変化について若干の分析を行なつたので、補足としてその結果を本節の最後に加えた。

なお、好気性処理では酸素は不可欠の必須元素であるから当然必要量以上を供給することを前提としていた。したがつて本論文ではとくに溶存酸素濃度と反応速度との問題を追求しなかつたが、最近の報告では低溶存酸素レベルにおける浄化速度（ここでは活性度）がDO濃度に対して Michaelis—Menten の式と同型の式によつて示されることが報告されている。¹⁹⁾ そこで溶存酸素濃度による基質除去活性度 a_1 や代謝呼吸活性度 a_2 の変化は式—(3.63)、(3.64)であらわされることになる。

溶存酸素に関する活性度の変化

$$a_{10_2} = \frac{0 \cdot a_1}{K_0 + 0} \quad \dots\dots\dots (3.63)$$

$$a_{20_2} = \frac{0 \cdot a_2}{K'_0 + 0} \quad \dots\dots\dots (3.64)$$

ここで

a_{10_2} : 溶存酸素濃度による基質除去活性度の変化

a_{20_2} : 溶存酸素濃度による代謝（呼吸）活性度の変化

0 : 溶存酸素濃度

K_0, K'_0 : 溶存酸素が関係する基質除去および代謝（呼吸）活性度に対する速度定数

a_1, a_2 : 溶存酸素が十分にあり、反応の制限因子とならない活性度の基準測定条件によつて測定された基質除去および代謝（呼吸）活性度

そうして全体の溶解性有機物除去あるいは基質代謝（ O_2 吸収）速度は式—(3.48)、(3.51)などに述べた基質濃度および汚泥濃度に関する速度式と式—(3.63)、(3.64)であらわされる溶存濃度に関する速度式との積の形であらわされることになる。すなわ

ち、活性汚泥微生物反応の基本型は反応に直接関与する。基質と活性汚泥と溶存酸素の濃度に関する3次反応式である。

5-2 温度の影響

5-2-1 温度の影響に対する概説

実際の下水処理における年間の温度変化を考えると夏はエアレーションタンクの水温が25～30°Cに上がり、冬には7～10°C前後に下がり最高と最低との差が20°C近くまで変動している。したがって温度は一年を通じての処理成績に大きな影響を与えている。5-1の概説にも述べたように温度と反応速度との関係は化学反応において詳しく研究されており、また酵素反応や単一微生物においてもある程度研究が進んでいる。そうして一般の酵素反応や単一微生物では蛋白質が変性しない範囲で、温度が10°C上昇するごとに反応速度は2倍になるといわれている。しかしながら活性汚泥のような混合微生物集団ではそのような概念がそのままではまるとは考えられない。また実際の場合、温度の変化は急激に与えられるものではなく、夏から冬にかけて、あるいは冬から夏にかけてきわめて徐々に変化していくものであるから、その間に汚泥は十分に馴致の余裕が与えられて、そこにはその温度に適した微生物が存在しているものと考えねばならない。

活性汚泥法に対する温度の影響に関しては従来から Sawyer⁸⁰⁾, Imhoff⁸¹⁾, Ludzack, Schaffer & Ettinger⁸²⁾, Keffer⁸³⁾らの研究があるが、35～36°Cをピークにしてそれ以下の温度では温度が高い程BOD, COD除去効率がよいというのが一般的な結果のようである。そうして温度の上昇による除去効率の増加はそれ程顕著でなく、たとえば Sierp はほとんど除去率の変動を認めていないし、Ludzackらは温度が5～30°Cに上昇したときBOD, CODの除去が10%上昇する程度であることを報告している。また温度変化の後その温度に馴致されるのに数週間を要し、温度が高い程その期間が長いこと、さらに消費されたBODの体合成に利用される割合は低温度の方が増加することなどが報告されている。しかしながらこれらの報告には処理効率全体からみたものが多く、そこには種々の因子が介在しているので真の温度の影響を詳しく解析できる資料にとぼしい。

このような意味で、本項の実験は温度以外の培養条件を同じにして、温度を10°C, 20°C, 30°C, 40°Cで長期間培養し、その各培養汚泥について、それぞれ10°C, 20°C, 30°C, 40°Cにおける基質(BOD)除去および代謝(O₂吸収)活性度を

測定した。そうして温度馴致における活性度と、瞬間的に温度変化を与えた場合の活性度とを比較し、活性汚泥のような混合微生物の浄化能力として溶解性基質除去および代謝 (O_2 吸収) に対する温度の影響を調べた。

5—2—2 実験方法

(1) 各温度における汚泥の培養

温度 $40^{\circ}C$, $30^{\circ}C$, $20^{\circ}C$ および冬期水温の $10^{\circ}C$ 前後の4種の恒温水そうを製作し、その中にそれぞれ容量2ℓの広口びんを入れ、活性汚泥1.8ℓの培養そうとした。活性汚泥は京都市鳥羽下水処理場エアレーションタンクの汚泥を種汚泥とした。

基質には合成下水Aを用い、BOD試験用の無機源をA, B, C, D液それぞれ3ccずつ補強した。加えるべき基質量は毎日 Packed Volume 法(第3節 3—2—2)によって汚泥量を測定し、BOD/SS負荷が26日目までは0.16/日、それ以後は0.30/日になるように計算して加えた。なお培養法は24時間を周期とする fill and draw 方式である。またエアレーションは熱帯魚飼育用の散気球を用いて行なった。

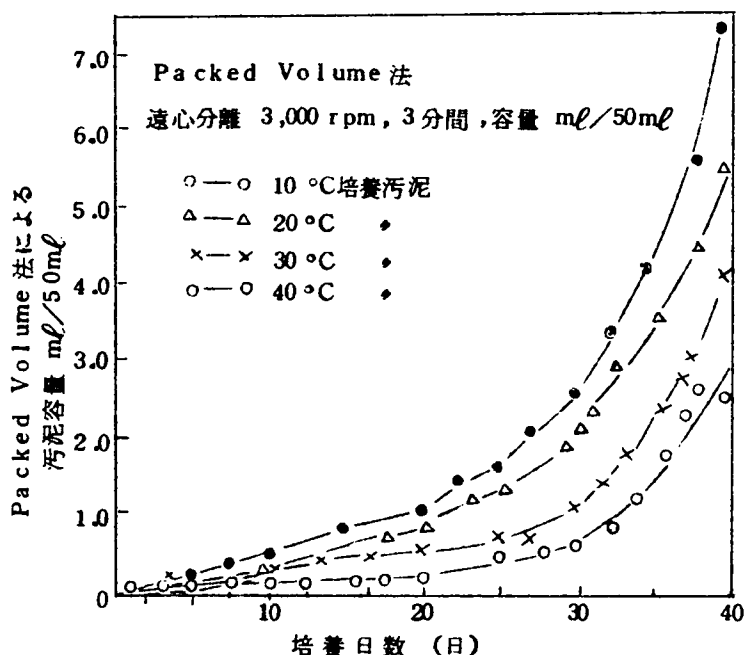
(2) 各温度における活性度の測定

汚泥培養後、5日後、9日後、15日後、31日後に、それぞれの汚泥培養そうから汚泥を取り出し、大型 warburg 装置を用いて $10^{\circ}C$, $20^{\circ}C$, $30^{\circ}C$, $40^{\circ}C$ における基質 (BOD) 除去活性度および基質代謝 (呼吸) 活性度を測定した。

5—2—3 実験結果

(1) 汚泥の増殖

培養期間の汚泥の増殖を Packed Volume 法で求めたのが、図—3—(23)である。培養途中で一部汚泥を取りだしたので正確なことはいえないが、この図から増殖のおおよその傾向がうかがえる。すなわち、BOD/SS負荷0.16/日の始めの培養期間には $40^{\circ}C$ 培養の汚泥の増殖が最も低く、その他については明確な区別はできなかつたが、BOD/SS負荷を0.3/日とした後半では $10^{\circ}C$ 培養の汚泥が最も増殖が高く、つづいて $20^{\circ}C$, $30^{\circ}C$, $40^{\circ}C$ の順となり、温度の低い方が高い増殖率を示している。これらの原因については明らかではないが消費された基質のうち体合成に利用される割合が温度やBOD/SS負荷などによって影響をうけることを示唆している。そうして低温の方が汚泥の増殖率が高いことは Ludzack などの実験結果とよく一致している。



基質 : 合成下水 A , BOD/SS 負荷 : 0.16/日 (26 日まで)
0.30/日 (27 日以後)

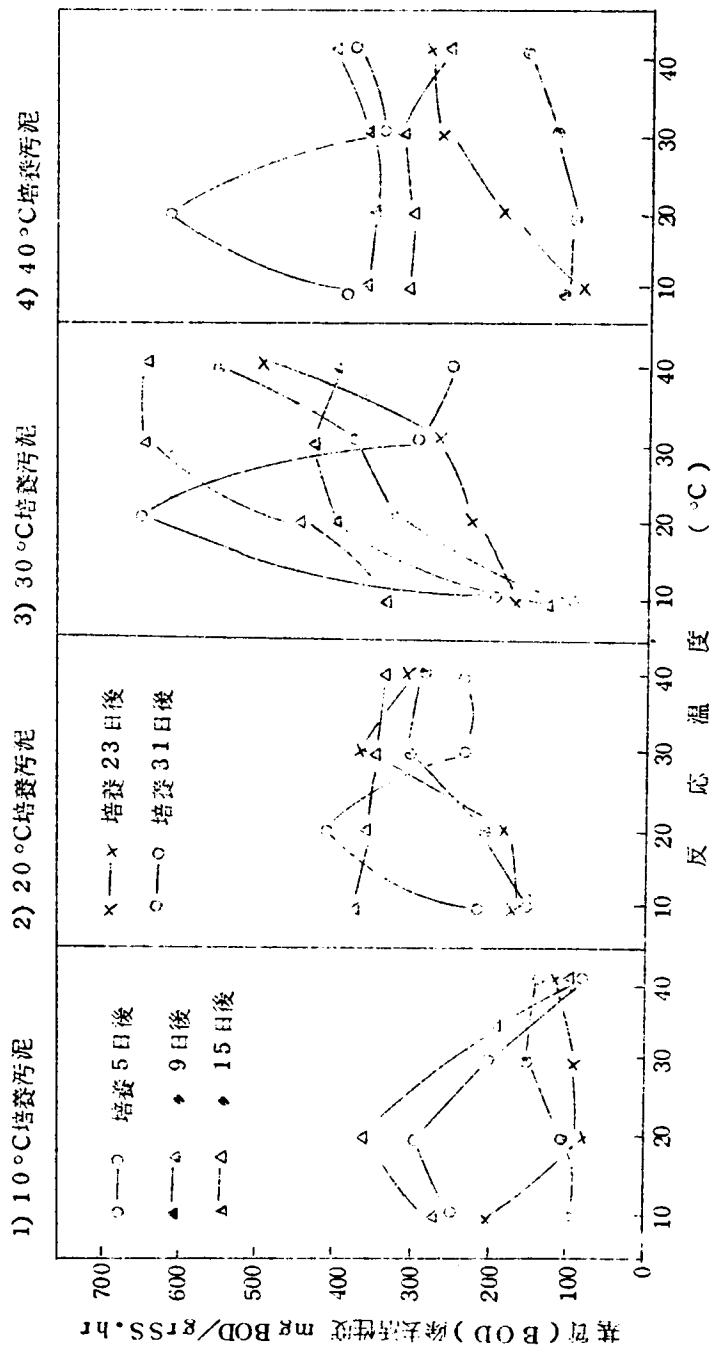
図-3-(23) 活性汚泥の増殖と培養温度

(2) 各温度に対する基質 (BOD) 除去活性度の変化

実験結果を図-3-(24) に示す。

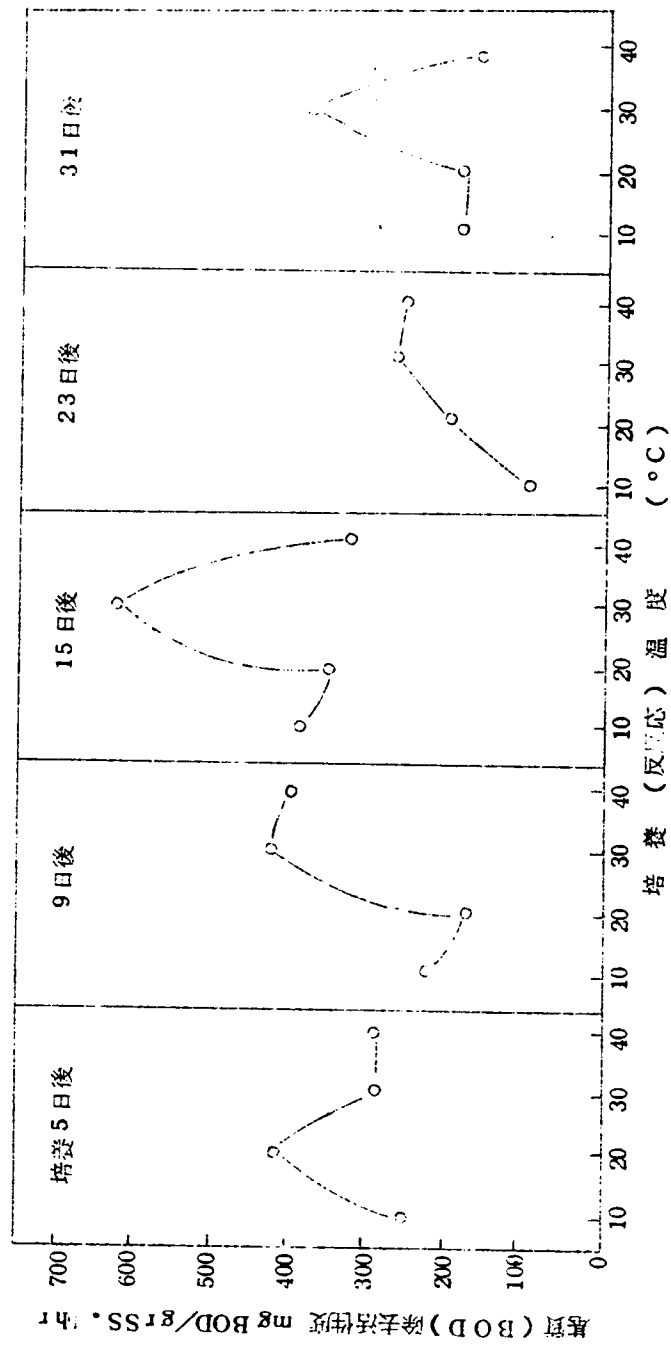
図の結果をみると、培養初期の5日後ではいずれの培養汚泥でも20°Cが最大の除去活性度を示しているが、培養経過とともに、培養温度によって活性度のピークが移動し、10°C培養汚泥では温度による活性度変化が少なくなる傾向にあるに反し、20°C培養汚泥では30°Cがピークに、30°C、40°C培養汚泥では40°Cにピークが移る傾向が認められる。図-3-(24)の結果から各培養温度における基質除去活性度の培養経過における推移を整理すると図-3-(25)のようになる。

図の結果、培養初期の5日後には20°C培養汚泥が最も高い基質除去活性度を示しているが、9日経過後は30°C培養汚泥が最も活性度が高くなっている。このように温度馴致を行つたものと温度馴致を行なわなかつたものとは温度による影響が大きく異なり、馴致温度が異なると温度に対する影響もまた異なることを示している。そうして図-3-(25)の結果が実際の場合に最も良く適合しているといえよう。



培養条件：基質 合成下水，BOD/SS負荷 0.16/日（26日まで），0.30/日（27日以後）

図-3-1 (24) 基質 (BOD) 除去活性度におよぼす温度変化の影響



培養条件：基質合成下水，BOD/SS負荷 0.16/日（26日まで），0.30/日（27日以後）

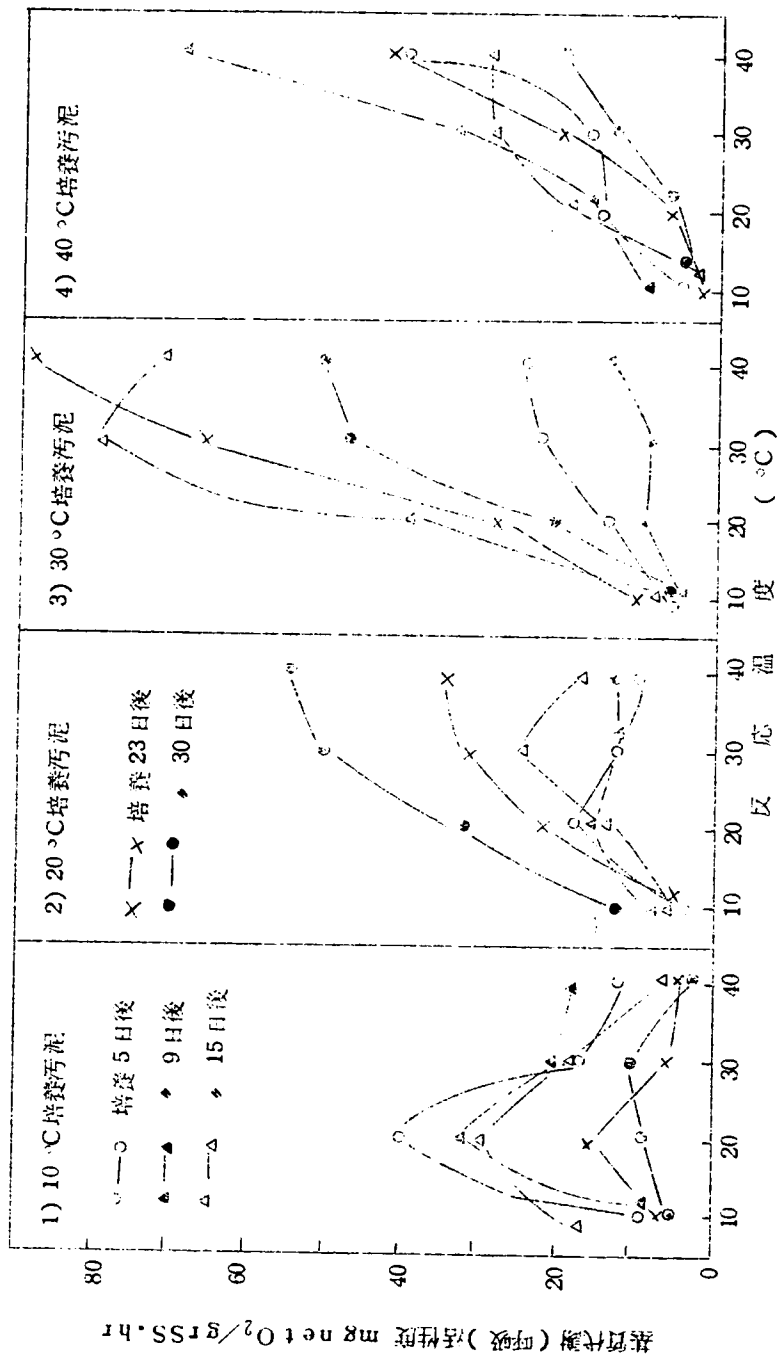
図一3一(25) 各培養温度における基質(BOD)除去活性度の比較

(3) 各温度に対する基質代謝（呼吸）活性度の変化

基質代謝（呼吸）活性度に対する実験結果を図-3-(26)に示す。

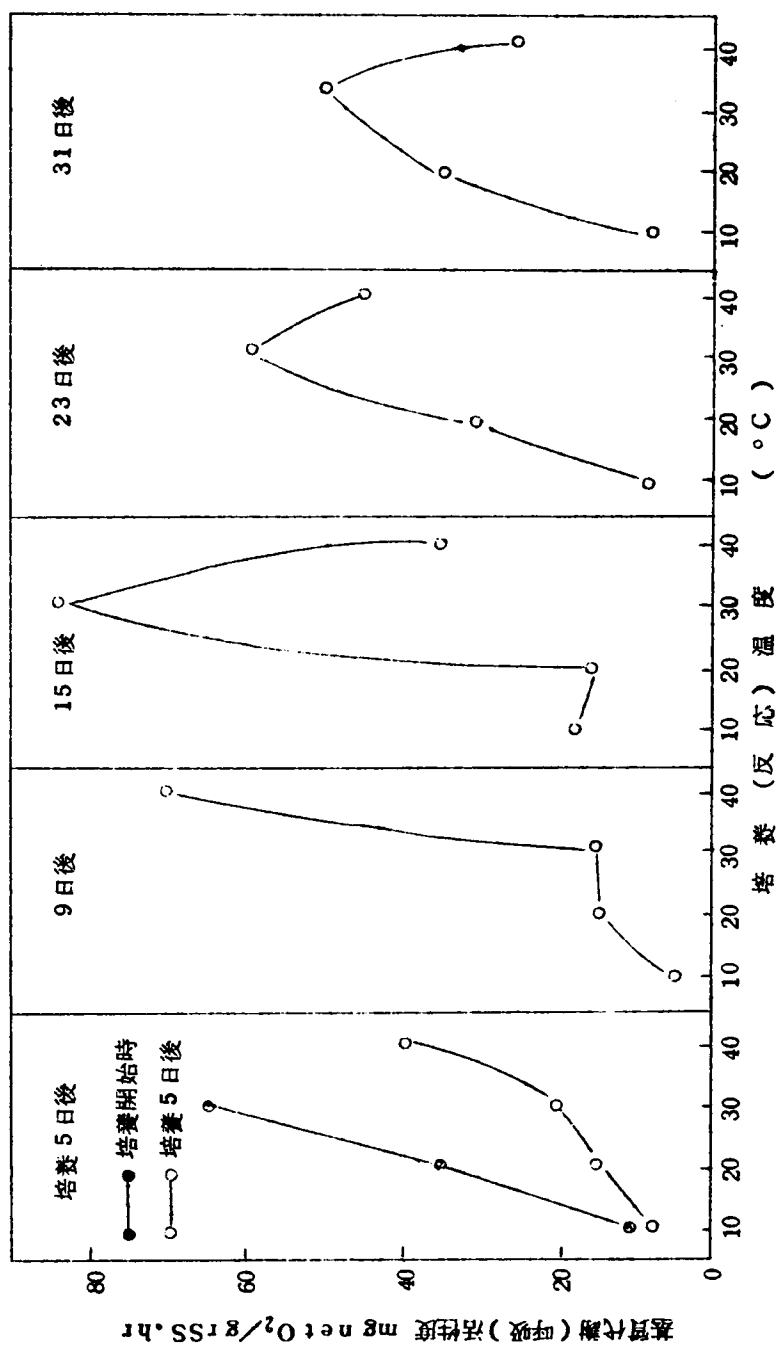
図から、基質代謝活性度は基質除去活性度よりかなりはつきりした傾向が認められる。すなわち10°Cで培養した汚泥では培養初期の5日後では20°Cで最も高い活性度を示し、以後20°Cの活性度が低下して全体が均等化している。この傾向は基質（BOD）除去活性度の場合と同様である。20°C培養の汚泥では当初（5日後）20°Cがピークを示していたが、培養経過とともに、全体の活性度が増加し、活性度のピークは30°Cから40°Cに移動している。30°C培養汚泥では当初20°Cでピークを示していた活性度が培養時間の経過とともに温度が高いところほど増加し、40°Cが活性度のピークとなつている。40°C培養汚泥についても30°C培養汚泥と同様、温度の高いところほど活性度が増加し、40°Cが最大の活性度を示している。これらの図から基質除去活性度の場合と同様、各培養温度における基質代謝（呼吸）活性度の培養経過における変化をまとめると図-3-(27)のようになる。その結果、培養初期には40°C培養汚泥が最も活性度が高く、30°C、20°C、10°Cの培養順位で活性度が低下しているが、15日目では30°C培養汚泥の活性度が最も高くなつている。それ以後では全体としての活性度は低下しているが、30°C培養汚泥の活性度が最も大きいことは変わらなかつた。そうして図-3-(27)の結果が実際の下水処理における温度の影響を示しているものと考えられる。

また図-3-(26)、(27)の結果から培養温度に対する代謝活性度の経日変化をみると10°C培養汚泥では日数が経つても活性度にはあまり変化がなく、20°C培養汚泥では培養経過とともに活性度は増加し、30°C培養汚泥では15日前後が最大活性を示し、その後は活性度は低下している。また40°C培養汚泥では9日前後に活性度が最大に達し、以後減少している。



培養条件：基質合成下水，BOD/SS 負荷 0.16/日(26 日まで)，0.30/日(27 日以後)

図-3-(26) 基質代謝(呼吸)活性度におよぼす温度変化の影響



培養条件：基質合成下水，BOD/SS負荷 0.16/日（26日まで），0.30/日（27日以後）

図-3-27 各培養温度における基質代謝活性度の比較

5-2-4 考察と結語

これらの実験によつて培養温度ならびに培養時間による温度に対する基質除去、代謝の両活性度の変化を示したが、この活性度変化の中には厳密にいつて種汚泥の新しい基質（合成下水 A）に対する馴致の影響も含まれている。しかしながらその影響をさけるために最初の種汚泥の量をできるだけ少なくして、活性度の測定に用いた汚泥はほとんど新しい培養そうで増殖した汚泥となるようにした。

実験結果は、明らかに培養温度によつて汚泥の温度に対する活性度が異なっている。そして温度の影響はその温度で培養した汚泥について比較せねばならないことが実証された。したがつて温度の影響を比較する汚泥自体がすでに各培養温度によつて変化しているから、その実態を理論的に解析することは非常に困難であるが、ここに実験的な結果が示され、 10°C 、 20°C 、 30°C 、 40°C の4つの比較では 30°C のときの基質除去および代謝（ O_2 吸収）両活性度が最も大きい値を示した。

5-3 pHの影響

5-3-1 概説

都市下水中に多量の工場廃水が流入する場合、pHが大きく変動することが多い。この工場廃水の中には極端に pHの高いものや低いものがあり、それらが処理場に流入すると微生物処理に大きな影響を与える。たとえば、メツキ、炭鉱、製鉄、亜硫酸パルプ廃水などには pHの低いものが多く、洗たく、染色、織物工場廃水などには pHの高いものが多い。

一般に pHの高いところや低いところでは酵素蛋白が変性を起こし微生物の活性も低下するが、外囲の pHとは必ずしも一致しないうえ、微生物の中和的作用や補償作用などにより外囲の pHを最適 pHに変えようとする性質があるのでその影響はなかなか複雑である。また 5-1の概説で述べたように活性汚泥のような混合微生物集団では馴致の様子が単一種の微生物の場合と異なる。

活性汚泥法に対する pHの影響については従来から種々の報告^{84), 85), 86), 87), 88), 89), 90)}があるが、それらは全体として BOD除去率の比較に終っているものが多い。

これらの結果を要約するとつぎのようである。

- ① 大多数の微生物は pH 5.0～8.5の範囲で増殖するが最適 pHは 6.5～7.5である。しかしながら極端に高い pHや低い pHでも生活し得る微生物がある。
- ② pHの影響は温度にも関係があり、低い温度では pHの影響が強くあらわれ、高い温度で

はその影響は弱められる。

③ 活性汚泥法による都市下水処理の最適 pH は 7.0 ~ 7.5 であるが、pH 4.5 ~ 10.5 の間では活性汚泥法処理は可能である。しかしながら pH 4.0 では 43%、pH 10.0 では 53% に除去率が低下したという報告がある。

④ 京都市吉祥院下水処理場の流入水は染色排水の影響を受けて pH が高く処理成績に影響を与えているが、その下水を用いた回分法による実験結果によると BOD 除去率は pH 7.0、8.0、9.0、10.0 でそれぞれ 90%、84%、78%、75%、68% となっている。

そこで本研究では活性汚泥法における pH の影響をより詳しく検討するため、つぎの 3 つの観点から実験を進めた。すなわち、①活性汚泥の pH に対する緩和、補償作用、②活性汚泥の pH に対する馴致作用、③活性汚泥の活性度と pH との関係である。①は活性汚泥の作用により流入水の pH を活性汚泥の最適 pH に変えようという作用であり、②はある pH 域の下水に活性汚泥を作用させるとき、その pH 域を最適とする微生物が活性汚泥中に優性種を占めるようになり、その pH 域での浄化反応が活ぱつになる現象である。したがって③の pH と活性度との関係は温度の場合と同様それぞれの pH 域で馴致した汚泥について検討するのが本筋である。そこで実験はそれぞれの pH で汚泥を馴致しその汚泥について pH の影響をしらべた。

5-3-2 活性汚泥の pH に対する中和、補償作用

(1) 活性汚泥の pH に対する緩衝作用

実験はまずエアレーションタンク混合液が pH に対する緩衝作用を有しているかどうかをしらべた。供試汚泥は京都市鳥羽下水処理場返送汚泥であり、上澄液と汚泥とに分離してそれぞれの緩衝能を NaOH および H_2SO_4 を用いてしらべた。その結果を図-3-(28) に示す。

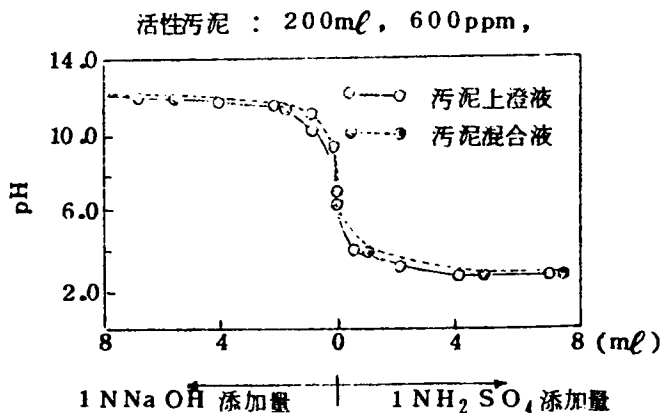


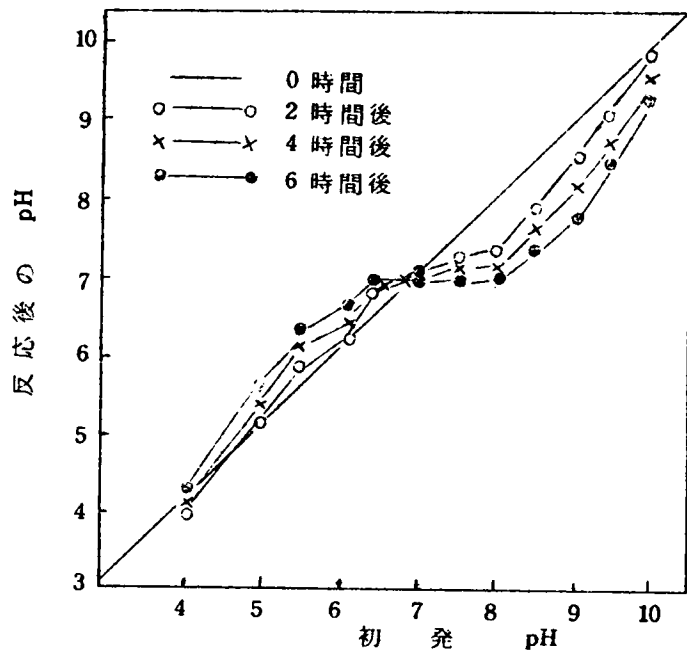
図-3-(28) 活性汚泥混合液、上澄水の pH 滴定曲線

図の結果は、pHとNaOHおよび H_2SO_4 滴定量との関係が上澄水と汚泥自体とでほとんど差がないことを示している。これは活性汚泥自体が強い緩衝能を有していないことを意味し、汚泥の緩衝作用というものはほとんど無視できるものと考えられる。

(2) 活性汚泥のpHに対する中和、補償作用

硫酸および苛性ソーダを用いて活性汚泥液のpHを3～10に調整し、エアレーションを行ないながら2時間、4時間、6時間後の汚泥のpH変化をしらべた。なお使用した汚泥は緩衝作用をしらべた汚泥と同じ京都市鳥羽下水処理場の汚泥であり、汚泥濃度1,175 ppm、基質を加えていない自己酸化状態の汚泥である。実験結果を図-3-(29)に示す。この結果からみれば汚泥のpHは酸性側からも、アルカリ性側からも7.2に移る傾向にあり、最初pH 6.5～8.5にあつた汚泥は6時間後には7.0～7.2の範囲に入っている。そうしてこの実験の汚泥では酸性側よりもアルカリ性側で補償作用が強く作用している。

一方、基質を加えて代謝活動の活ばつになった汚泥の中和、補償作用と自家呼吸状態の汚泥の補償作用との比較を表-3-(21)に示す。



活性汚泥：京都市鳥羽下水処理場エアレーションタンク汚泥、濃度 1,175 ppm，
基質添加せず、自家呼吸状態の汚泥

pH調整：1N H_2SO_4 および 1N NaOH

図-3-(29) 活性汚泥のpHに対する補償作用

表-3-(21) 基質代謝および自家呼吸状態における活性汚泥の pH に対する中和，
補償作用力の比較

(pH 調整 1N H₂SO₄ および 1N NaOH)

pH 2.0 の培養汚泥	初期 (発) pH		2.0	3.0	5.0	7.0	9.0	11.0
	20 時間 後の pH	自家呼吸時	2.2	3.5	5.7	7.0	8.0	11.0
		基質代謝時	2.5	6.0	7.0	7.0	7.0	11.0
pH 4.0 の培養汚泥	初期 (発) pH		2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	11.0
	20 時間 後の pH	自家呼吸時	2.2	4.2	6.5	7.0	8.0	11.0
		基質代謝時	3.0	7.0	7.0	7.0	7.5	11.0
pH 7.0 の培養汚泥	初期 (発) pH		2.0	4.0	7.0	8.0	10.0	11.0
	15 時間 後の pH	自家呼吸時	2.2	6.0	7.0	7.5	7.8	8.5
		基質代謝時	4.5	6.0	7.0	7.0	7.0	7.5
pH 9.0 の培養汚泥	初期 (発) pH		2.0	3.5	6.0	8.5	10.5	11.0
	2.0 時間 後の pH	自家呼吸時	2.0	4.0	6.0	8.0	9.0	11.0
		基質代謝時	2.0	6.5	6.5	7.0	8.0	11.0
pH 11.0 の培養汚泥	初期 (発) pH		2.0	3.0	5.5	7.0	9.0	11.0
	2.0 時間 後の pH	自家呼吸時	2.2	5.5	5.8	7.0	8.0	11.0
		基質代謝時	4.0	6.0	6.0	7.0	7.5	10.5

表中、基質代謝時の汚泥は5-3-3に示すように合成下水Aを基質として各種 pH で培養した汚泥について、その pH に対する代謝（呼吸）活性度を測定した場合の反応液中 pH 変化を示したものである。表の結果をみるとすべての汚泥は補償作用により pH 7.0 に近づこうとする傾向にあり、自家呼吸状態の汚泥よりも基質代謝時の汚泥の方がその中和、補償作用の大きいことがわかる。これは基質の代謝生産物が pH の中和・補償作用に役立っているためであると考えられる。

5-3-3 活性汚泥の pH 馴致と pH に対する基質代謝（呼吸）活性度の変化

5-2 の温度の場合と同様、それぞれの pH で培養した汚泥について pH に対する基質代謝（呼吸）活性度の変化をしらべた。

(1) 活性汚泥の pH 馴致

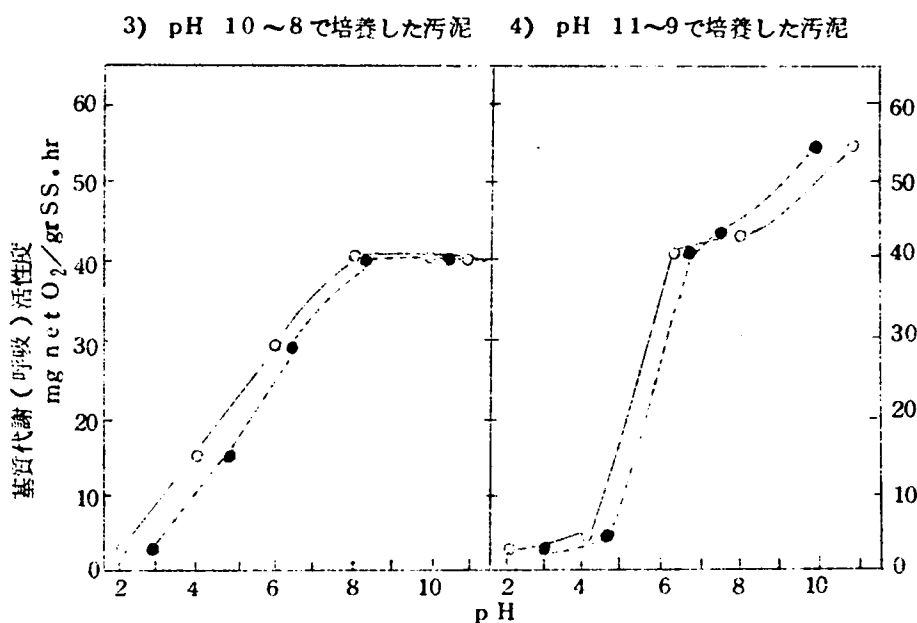
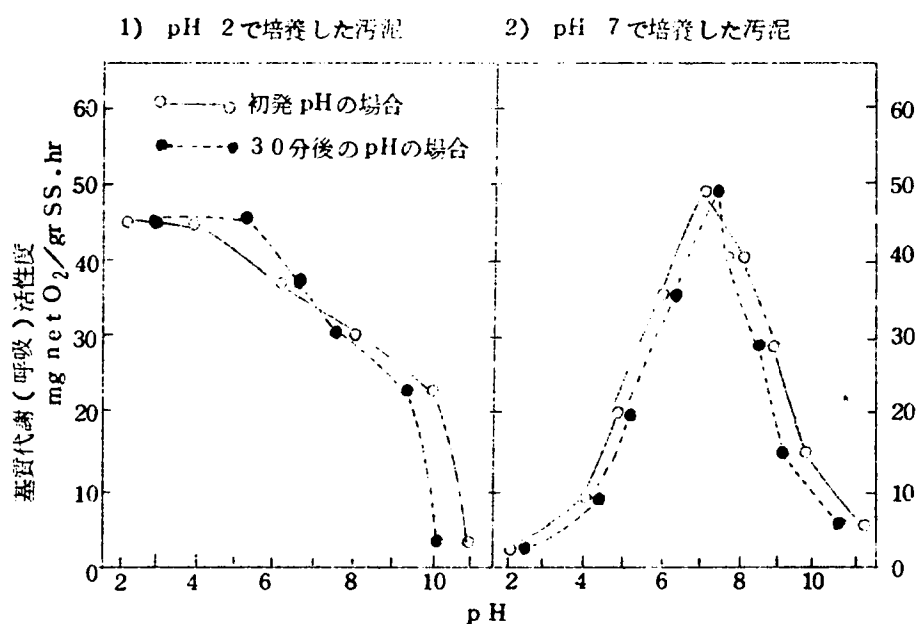
2ℓ のメスリンダー5本用意し、 H_2SO_4 および NaOH によりそれぞれ初発 pH を 2.0, 3.0, 7.0, 10.0, 11.0 に調整し、合成下水Aを基質として24時間を周期とした fill and draw 方式によりエアレーションを行ない約 30°C で汚泥を培養した。加えた基質量は BOD 500 ppm に相当し、培養に必要な無機塩は BOD きしやく水の無機塩補強用の A, B, C, D 液を各々 1mℓ 宛添加した。汚泥の pH に対する中和、補償作用により培養1周期（24時間）における pH 変化はそれぞれつぎのようであり、pH 2.0～2.0, 3.0～5.0, 7.0～7.0, 10.0～8.0, 11.0～9.0 であり、特にアルカリ側で中性に移りやすい傾向が認められた。

培養汚泥の外観的性状は、pH 2.0 では白色のカビ（真菌類）が大部分を占め、上澄水の透視度は非常に高いが汚泥の沈降性は悪い。したがってこの場合の汚泥の分離には自然沈降以外に遠心分離あるいはろ過などの手段も必要と考えられる。また pH 3.0～5.0 では白褐色の汚泥であり、カビ類以外に細菌類も認められる。汚泥の沈降性はやや良好である。pH 7.0 では白黄褐色で汚泥の増殖率も高く、汚泥の沈降性や上澄水の透視度も良好である。pH 10.0 では黄桃色を帯び汚泥の沈降性は悪くはないが上澄水の透視度がやや悪い。pH 11.0 では薄桃色の汚泥が生じ、その汚泥は増殖率も低く、上澄水の透視度は低下している。

(2) 各 pH で培養した汚泥の pH に対する基質代謝（呼吸）活性度の変化

(1) で述べたように各 pH で培養した活性汚泥を培養2週間および5週間後に取り出し、初期（発）pH 2.0～11.0 において合成下水Aに対する基質代謝（呼吸）活性度を測定した。その結果を図-3-(30), (31), (32) に示す。

図の結果をみると、pH 2.0 で培養した汚泥では、pH 2.0 が最も代謝（呼吸）活性度が高く、



基質：合成下水A， 温度：30°C

図-3-(30) 基質代謝（呼吸）活性度におよぼす pH の影響 その I（2週間後）

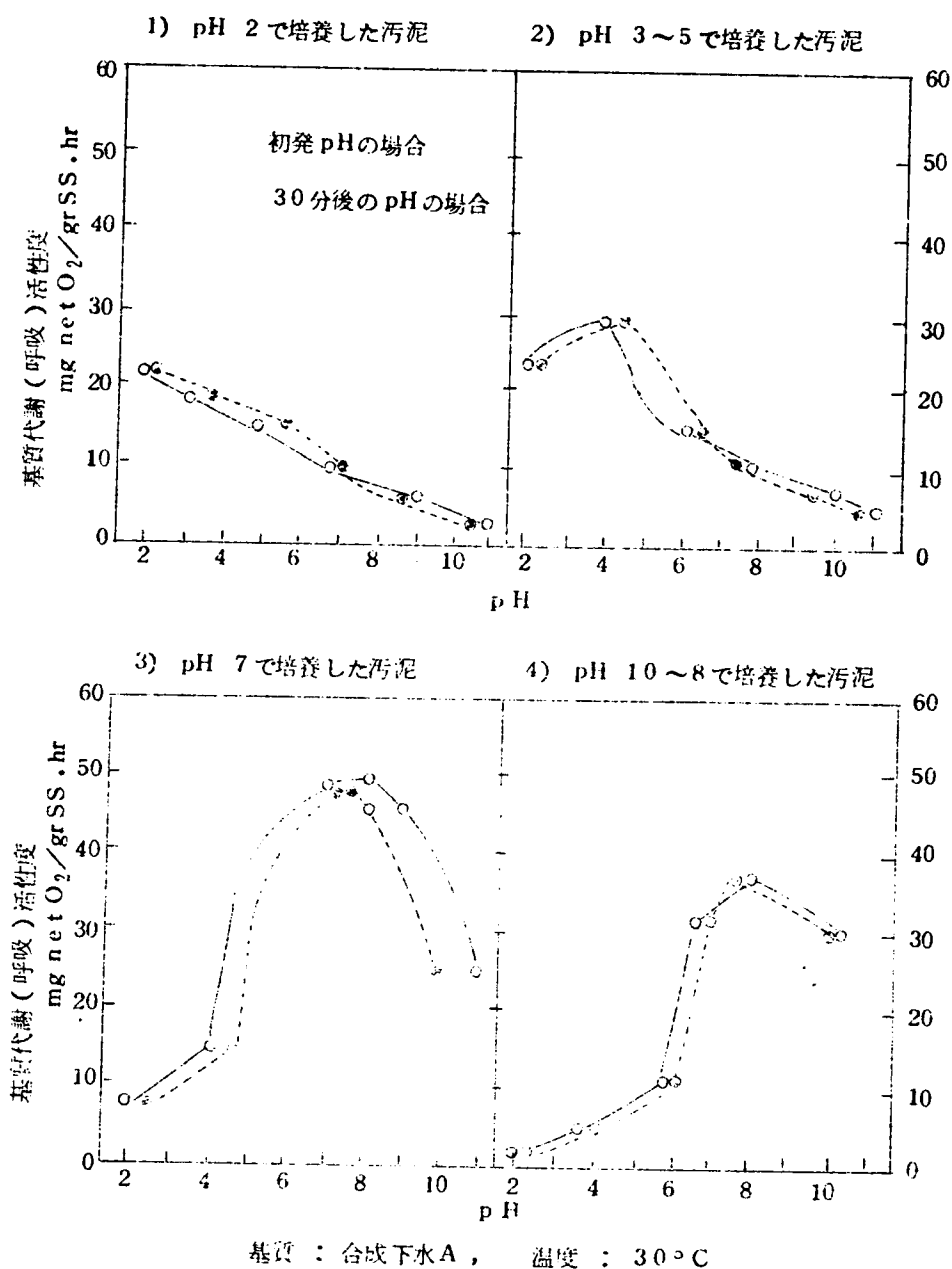


図-3-(31) 基質代謝(呼吸)活性度におよぼす pH の影響 そのⅡ (5 週間後)

5) pH 11~9で培養した汚泥

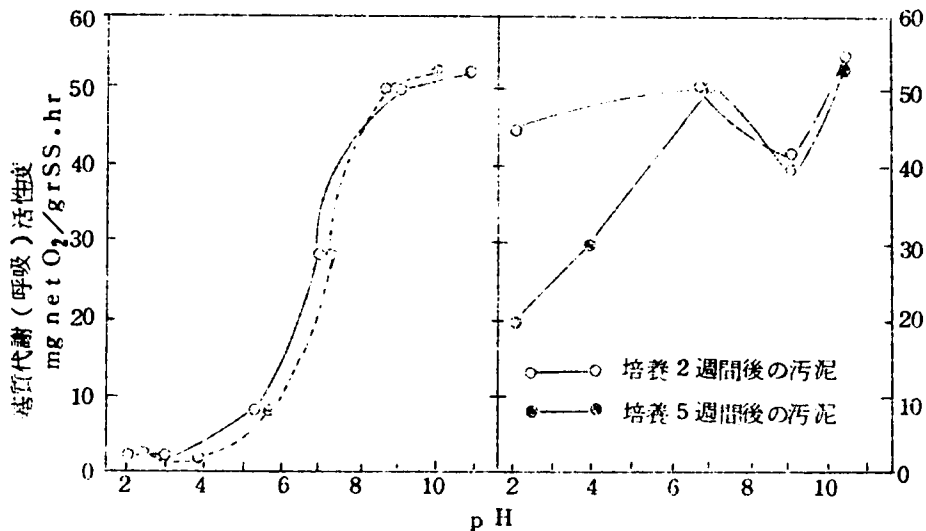


図-3-(32) 各汚泥の培養 pH
における基質代謝(呼吸)活性
度の比較

pH 上がるにつれて活性度が低下している。また pH 3.0~5.0 で培養した汚泥では pH 4.0 が最も活性度が高く、それより pH がずれると活性度が低下している。同様のことが pH 7.0 で培養した汚泥においても、pH 10.0~8.0 で培養した汚泥においても、あるいは pH 11.0~9.0 で培養した汚泥においても認められる。すなわち、活性汚泥の pH に対する基質代謝(呼吸)活性度はその汚泥を馴致培養した pH において最も高く、それより pH がずれるほど活性度が低下している。そうして活性度に対する pH の影響は相当きびしく、馴致されていない pH 域では急激に活性度が低下している。たとえば pH 7.0 で培養した汚泥では酸性側に pH が 6.0 になれば活性度は 73%、pH 5.0 では 40% 程度に低下している。またアルカリ性側では pH が 8.0 になれば活性度は 80%、pH 9.0 では 58% 程度に低下している。(図-3-(30) の 2) 参照)

一方、図-3-(30)、(31) の結果からそれぞれの pH で馴致培養した汚泥のその pH における代謝(呼吸)活性度を比較すると図-3-(32) のようになり、活性度の pH による影響は非常に緩和されてくる。図-3-(32) の結果では、酸性側で培養した汚泥の

代謝（呼吸）活性度は相当ばらつきがあるが、アルカリ性側では安定した成績を示している。そうして pH 9.0 ~ 11.0 で培養した汚泥の活性度が高く、つづいて pH 7.0 で培養した汚泥がこれにつき、その中間の pH 8.0 ~ 10.0 の培養汚泥では逆に活性度が低下している。これは pH 7.0 培養汚泥の微生物相と pH 9.0 ~ 11.0 培養汚泥の微生物相に明瞭な区別が認められ、pH 8.0 ~ 10.0 ではその中間の微生物相の不安定な pH 域であることによると考えられる。また pH 9.0 ~ 11.0 培養汚泥は活性度は高いが汚泥の増殖率は最も低いことから、消費された基質の大部分が分解に利用され、汚泥の増殖に利用される割合の低いことが推察される。

なお、これらの実験結果から明らかなように、汚泥の pH に対する中和補償作用は相当強力であり、反応進行経過において相当 pH が変化するので真の pH の影響を知るには pH 緩衝液の添加が必要であると考えられる。

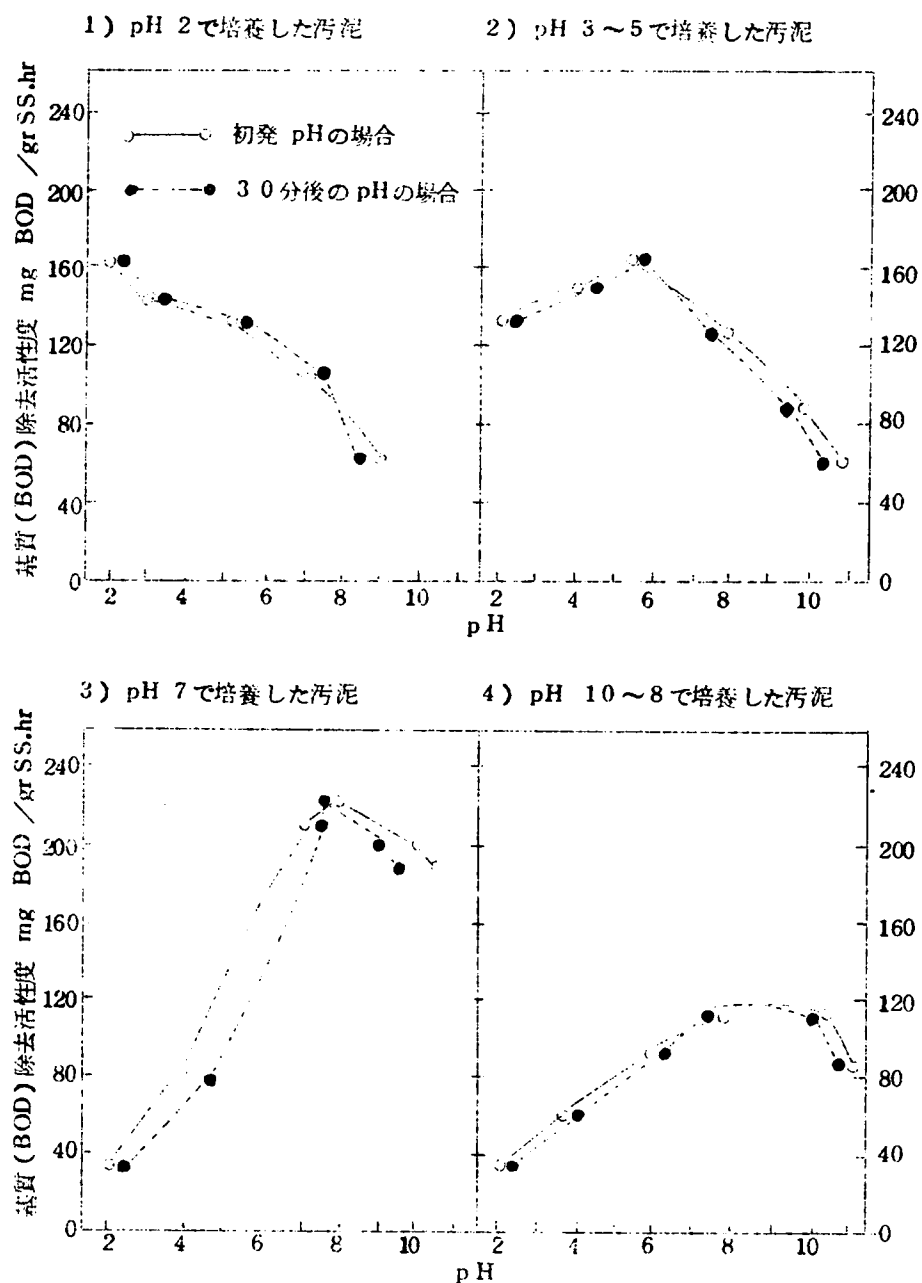
5-3-4 活性汚泥の pH に対する基質（BOD）除去活性度の変化と自家呼吸速度の変化

(1) 各 pH で培養した汚泥の pH に対する基質（BOD）除去活性度の変化

5-3-3 の (2) と同様に各 pH で培養した活性汚泥を培養 5 週間後に取り出し、pH 2.0 ~ 11.0 において合成下水 A に対する基質（BOD）除去活性度を測定した。その結果を図-3-(33) に示す。

図の結果は基質代謝（呼吸）活性度の場合とよく似ている。すなわち、各 pH で培養した汚泥はそれぞれその培養 pH 付近で最も活性度が高く、それより pH がずれる程活性度が低下している。しかしながら詳しく観察してみると、基質除去活性度の場合には最大活性度を示す pH は培養 pH よりやや高い値を示すことや、pH に対する活性度の変化が代謝（呼吸）活性度の変化ほど急激でないことなどが認められる。たとえば pH 7.0 で培養した汚泥についてみれば、最大基質除去活性度を示すのは pH 8.0 付近であり、それより pH が酸性側、アルカリ性側に 2.0 ずれた pH 6.0 および 10.0 における活性度は僅か 90% に低下しているに過ぎない。

一方、図-3-(33) の結果から前と同様にそれぞれの pH で馴致培養した汚泥のその pH における基質（BOD）除去活性度を比較すると図-3-(34) のようになり、この結果も前回の代謝（呼吸）活性度の場合とよく似ている。すなわち、pH 9.0 ~ 11.0 で培養した汚泥が最大活性度を示し、つづいて pH 7.0 培養汚泥である。pH 8.0 ~ 10.0 培養汚泥は活性度が低下し、pH 2.0 や 3.0 ~ 5.0 の培養汚泥とはほぼ等しい活性度を示している。そうして全体として pH 馴致汚泥では pH に対する活性度の変化はおだやかである。



基質：合成下水， 温度：30°C

図-3-(33) 基質(BOD)除去活性度におよぼすpHの影響(5週間後)

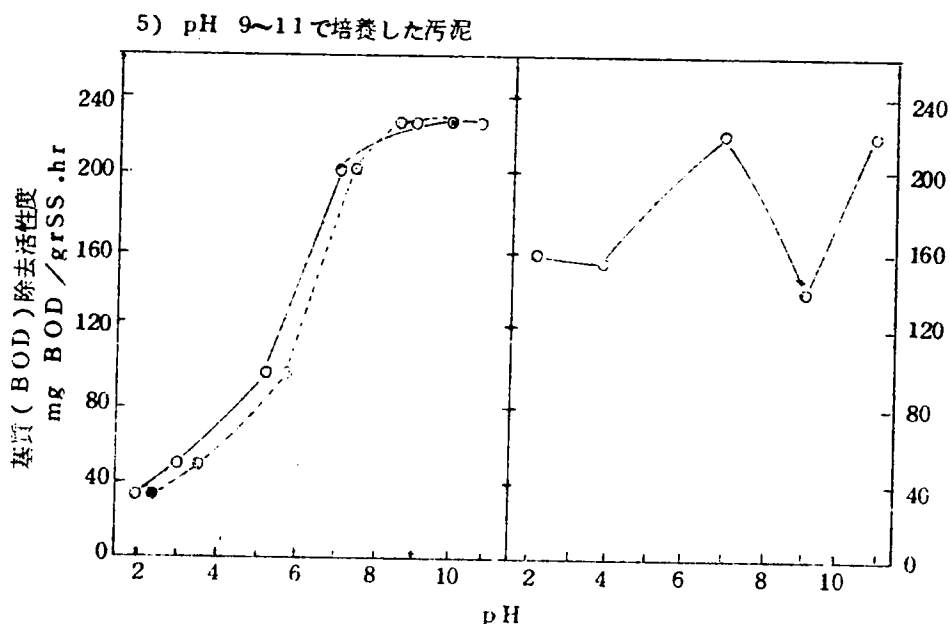


図-3-(34) 各汚泥の培養 pH における基質 (BOD) 除去活性度の比較

(2) pH に対する自家呼吸速度の変化

同活性度の pH に対する影響をしらべたと同様に汚泥の自家呼吸が pH によつてどのように変わるかその変化をしらべたのが図-3-(35)である。

図-3-(35) はそれぞれ pH 2.0, 3.0~5.0, 7.0, 8.0~10.0 および 9.0~11.0 で培養した汚泥について pH 2.0 ~ 11.0 の間で自家呼吸速度がどのように変化するかを示したものである。図の結果より, pH 2.0 の培養汚泥が pH 11.0 という極端に高い pH 域で自家呼吸速度が低下することや, pH 11.0 ~ 9.0 の培養汚泥が pH 11.0 で高い自家呼吸速度を示していることを除いて, 全体として自家呼吸速度は pH によつてあまり影響を受けないことがわかる。これは微生物体内の pH が外周の pH と異なることを示唆し, その結果微生物体内の基質消費に対しては pH の影響がおよび難いことが考えられる。

このことは微生物自体は pH に対して抵抗力を有し, 外周の 1 時的な pH ショックに対し耐性を示すことを物語っている。そうして培養条件と異なる pH の状態におかれたとき 1 時的に活性度が低下するが, pH がもとにもどれば速やかに活性度がもとの状態に回復することを示

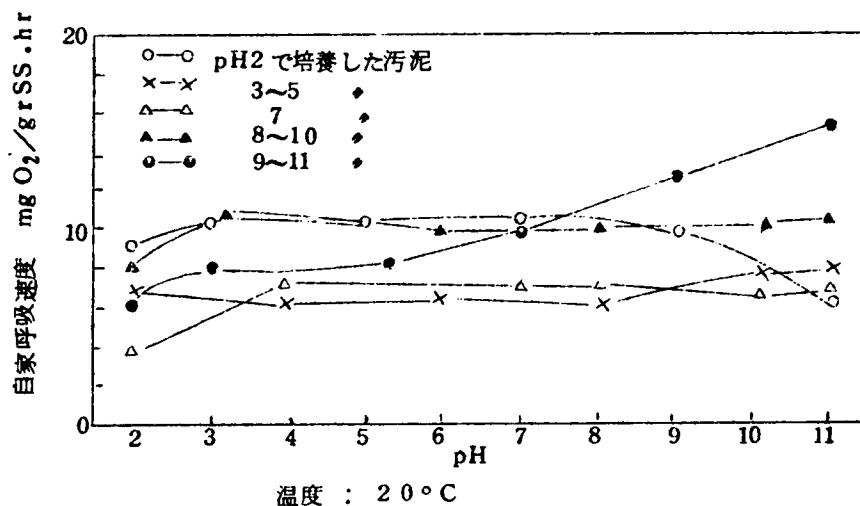


図-3-(35) 活性汚泥の pH に対する自家呼吸速度の変化

唆している。

5-3-5 5-3の要約

- (1) 活性汚泥の pH に対する緩衝作用はほとんど無視できる。
- (2) 活性汚泥の pH に対する中和、補償作用は自家呼吸状態の汚泥でも、基質代謝時の汚泥においても示されるが、中和、補償作用は基質代謝時の方が遙かに大である。
- (3) 活性汚泥はすべて中和・補償作用により pH 7.0 前後に移る傾向にある。
- (4) pH 馴致、培養すれば pH 2 ~ 11 の間で活性汚泥の増殖が可能である。pH が低いとカビ類の繁殖が活発になる。
- (5) pH 2, 3 ~ 5, 7, 8 ~ 10, 9 ~ 11 で培養した汚泥について、それぞれ pH 2 ~ 11 の範囲で pH に対する基質除去および代謝活性度を測定した結果、両活性度とも、培養 pH において最も活性度が高く、pH が培養 pH からずれる程急激に活性度が低下した。この活性度の低下は代謝（呼吸）活性度の方が著しい。
- (6) pH 馴致汚泥で両活性度を比較すれば pH による活性度の変化はゆるやかになる。実際 pH が長期にわたって変動しない場合には pH 馴致した汚泥について pH の影響をみる必要があるであり、pH の影響は馴致の状態によつて著しく変わる。
- (7) 活性汚泥の自家呼吸は pH によつてあまり影響されない。

5-4 銅イオンに対する影響

5-4-1 概説

銅イオンのような重金属イオンは古くから微生物活動の阻害剤として知られ、その濃度によつて①無作用②発育（促進）阻害、③殺菌の3段階に分けられる。活性汚泥法処理において毒物が問題となるのは、活性汚泥の汚濁有機物除去能力の減退および毒物自体の除去という2つの面である。前者は汚泥微生物の増殖と密接な関係があり、後者は毒物自体の吸着、蓄積（主として無機物の場合）と分解（主として有機物の場合）に関係する。本項5-4では重金属毒物の代表例として銅イオンを取りあげ、前者、すなわち汚泥の活性度の減退に焦点をしばつて論じた。一般に微生物が毒物によつて発育を阻害される型として田宮、柳田は①増殖の誘導期が延長される、②対数増殖期の増殖速度が抑制される、③定常期の細菌数が抑制される、の3つの型に分類している。

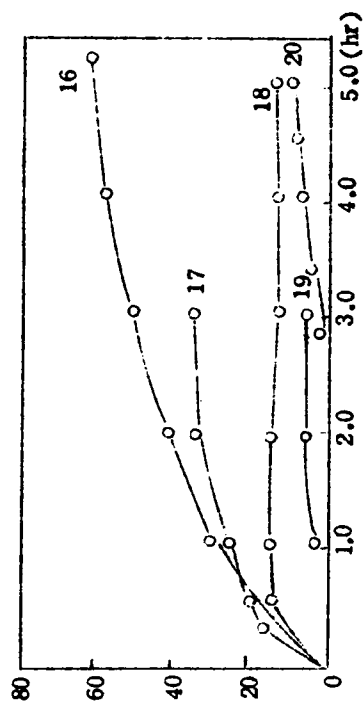
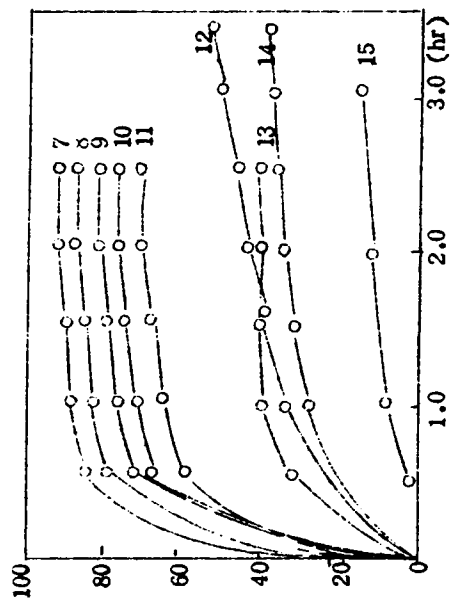
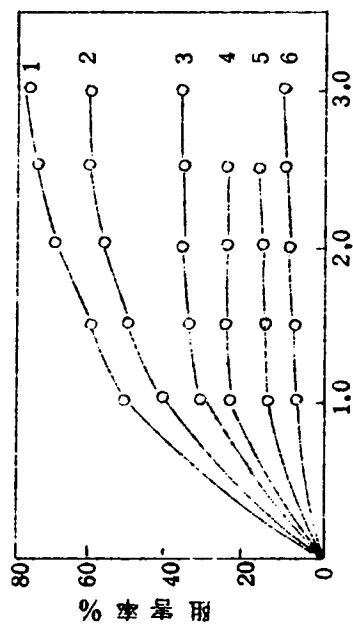
活性汚泥法に対する銅の影響に関し、従来から2、3の研究報告があるが^{91),92),93),94)}都市下水処理に対し、処理水質に影響を与えない Cu^{++} の懸限度として1 ppm という数値があげられている。しかしながら Cu^{++} を10 ppm 程度加えても処理効率の低下はせいぜい5%程度であるといわれている。また、金属イオンの毒作用は pH によつて大きく影響され、これは pH に対する金属イオンの溶解度の変化によつて説明がつくが、 Cu^{++} の場合 pH がアルカリ性側に移ると毒作用は急激に低下する。

一方、活性汚泥法による銅の除去率は50～80%といわれ、除去されよ銅は汚泥中に蓄積され、汚泥消化に悪影響をおよぼす。汚泥消化における銅の許容限界値として、沈殿汚泥で10 ppm、沈殿および余剰活性汚泥の混合汚泥では5 ppm という数値があげられている。

ところで本項の研究では、銅無添加の場合の代謝（呼吸）活性度を基準として銅（ Cu^{++} ）が存在する場合の代謝（呼吸）活性度の低下（阻害）率が、 Cu^{++} 濃度、汚泥濃度、あるいは Cu^{++} 添加後の時間経過によつてどのように変わるかを合成下水Aを基質として実験的に検討してみた。ここで銅の影響は銅無添加の状態で培養した汚泥について検討したものである。

5-4-2 銅添加による阻害率と時間の関係

大型ワールブルグ検圧装置を用い、合成下水Aを基質として代謝（呼吸）活性度の測定条件により測定した単位汚泥の実質酸素吸収量を基準として、銅添加の場合の実質酸素吸収量の低下率（阻害率）を求め各時間ごとにプロットしたのが図-3-（36）である。ここで使用した銅は CuSO_4 である。図の結果をみると、銅濃度が高く、汚泥濃度の低い場合には銅添加後直ちに阻害が認められ、銅濃度が低く、汚泥濃度が高い場合には阻害の影響があらわれるま



	汚泥濃度	銅濃度	汚泥濃度	銅濃度
1	1,120 ppm,	40 ppm	11	1,423 ppm, 71.4 ppm
2	585	100	12	1,120
3	◆	60	13	1,705
4	◆	40	14	1,120
5	◆	20	15	2,100
6	1,120	10	16	459
7	285	71.4	17	525
8	570	◆	18	2,766
9	857	◆	19	2,100
10	1,139	◆	20	3,213

図-3-(36) 銅による代謝阻害率と時間との関係

では時間のおくれがあることがわかる。また図には示していないがさらに銅濃度が低く汚泥濃度の高いところでは全然阻害が認められなかった。一方、阻害率は阻害があらわれてから徐々に増加し、2～3時間後に一定の阻害率が落ちついている。したがって阻害率が一定となる3時間後を基準として阻害の効果を比較することが意義をもつと考えられる。そうしてその値は銅に対する活性度（銅添加時の初速度で求めた活性度）の比較で得られる阻害率よりも大きい値を示すことがわかる。しかしながら3時間後では銅添加後の活性度変化の影響、汚泥の履歴も関係してくるので、その影響を除いた銅添加時の活性度によつて銅の影響を比較することもまた阻害効果を比較する基準として重要である。

5-4-3 阻害を受けない限界銅濃度

活性汚泥の代謝活動を阻害しない限界 Cu^{++} 濃度として5-4-1で1 ppm という数値を紹介したが、阻害を受けない銅濃度は活性汚泥の状態、種類、量、あるいは銅添加後の汚泥の履歴（馴致など）、さらに pH や温度などによつて変わるので一義的に定まる数値ではない。実験結果から pH 7.0、温度 20°C において阻害を受けない限界銅濃度を示せば表-3-（22）のようになり、阻害されない限界銅濃度は1～50 ppm と大きく変動している。そこで単位汚泥当りの銅濃度、すなわち、 Cu/SS 負荷を示標にとつて比較すると限界 Cu/SS 負荷は0.11～1.1%の範囲となり、変動の巾は大巾に縮少している。したがって銅の影響は銅濃度自体よりも Cu/SS 負荷を示標にとり比較することが望ましい。

表-3-（22） 銅により阻害を受けない限界条件

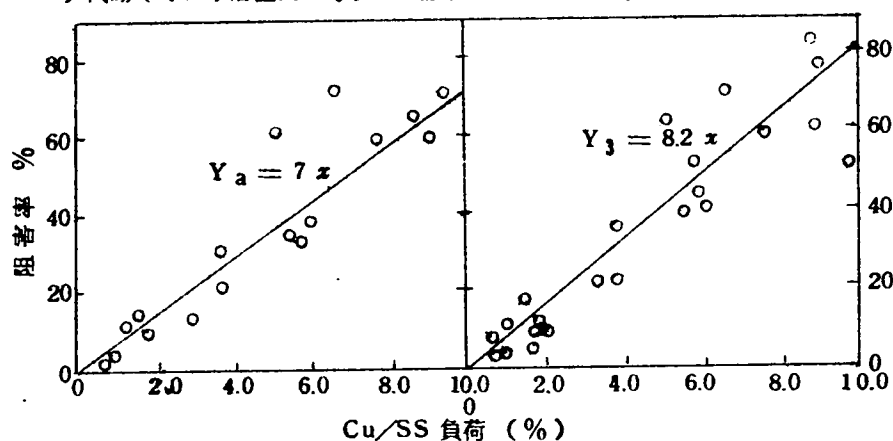
基質：合成下水A，温度 20°C，pH 7.0，

実験番号	1	2	3	4
銅 (Cu^{++}) 濃度 ppm	1	10	30	50
汚泥濃度 ppm	904	2,820	8,404	4,588
Cu/SS 負荷 %	0.11	0.35	0.4	1.1
汚泥の代謝（呼吸）活性度 $\text{mg O}_2/\text{gr SS} \cdot \text{hr}$	110	86	28	41

5-4-4 Cu/SS 負荷と阻害率との関係

実験の結果から種々の汚泥の銅に対する阻害率と Cu/SS 負荷との関係を図示すると図-

1) 代謝(呼吸)活性度に対する阻害率 2) 3.0時間後を基質とした場合



基質：合成下水A，温度：20°C，pH 7.0

図-3-(37) Cu/SS 負荷と阻害率との関係

3-(37) のようになる。ここで 1) は銅添加時の初速度を考え、代謝(呼吸)活性度に対する阻害率と Cu/SS 負荷との関係を、2) は銅添加 3.0 時間後の代謝(呼吸)阻害率と Cu/SS 負荷の関係を示したものであり、いずれの場合も阻害率と Cu/SS 負荷とはほぼ直線関係で示される。したがって銅などの阻害剤の影響をしらべるときには阻害剤の濃度それ自体のみでなく、単位汚泥当りの阻害剤の量ということが問題となってくる。図の結果から代謝(呼吸)活性度に対する阻害率 Y_a (%) と Cu/SS 負荷 x %との間にほぼ

$$Y_a = 7x \quad \dots\dots\dots (3.65)$$

また 3 時間後の代謝(呼吸)阻害率 Y_3 と Cu/SS 負荷との間にはほぼ

$$Y_3 = 8.2x \quad \dots\dots\dots (3.66)$$

という近似的な関係が得られた。

5-4-5 要 約

(1) 銅イオンによる代謝(呼吸)阻害率は反応時間とともに増加し 2~3 時間後には一定に落ちつく。したがって 3 時間後の阻害率は代謝(呼吸)活性度に対する阻害率とともに比較の基準となる。

(2) 阻害を受けない限界銅濃度は汚泥の状態、汚泥濃度や銅濃度などによつて変わるが単位汚泥当りに加えられた銅量、すなわち Cu/SS 負荷を基準にとれば変動の巾が少なくなる。

実験の結果、阻害 Cu^{++} 濃度は 1 ~ 50 ppm に変動し、 Cu/SS 負荷では 0.11 ~ 1.1 % の範囲であつた。

(3) Cu/SS 負荷と代謝活性度に対する阻害率および 3 時間後の阻害率との関係は近似的に直線関係を示し、高度の相関が認められる。

5-5 基質の種類と浄化能力との関係

5-5-1 実験の目的と方法

活性汚泥法の対象となる汚濁性有機物の種類は家庭下水や工場廃水の種類によつて変わるが、こうした汚水基質の種類によつて活性汚泥の性状や浄化能力がどのように変わるかその動的特性を知ることは活性汚泥法をあらゆる有機物の処理に拡大した場合の設計や運転管理上の基礎資料としてきわめて重要である。それは処理すべき下水水質の質的変動に対し、微生物集団としての活性汚泥の挙動がどのように変わるかということであり、たとえば炭素源として炭水化物に富む廃水や蛋白質に富む水、脂肪含量の高い水、あるいはそれらが中間段階まで分解され有機酸の多い廃水などによつて活性汚泥の浄化能力がどのように変わり、それら相互間にどのような関連を有するかなどを知っておかねばならない。

一般に炭素数の多い高級有機物を CO_2 と H_2O にまで完全に分解しうる微生物はその分解中間段階にある有機物をすべて利用しうる能力を有しているが、その一連の分解代謝過程にある基質においても最初に与えられた基質が異なれば当然それを利用する微生物集団の性状は異なるものと考えられる。また実際の汚水中にはきわめて多種類の有機物が存在しているが、特殊な廃水を除いてその主成分は炭水化物系、蛋白系、脂肪系、あるいはそれらの中間代謝蓄積物である有機酸類に大別できる。したがつて実験に用いる基質も同様に考え、図-3-(38)に示す基質を選び、同時に分解代謝経路上の相互の関係をも図-3-(38)に示した。

実験汚泥はそれぞれ 1ℓ のシリンダーを用い、24 時間を周期とした fill and draw 方式で培養を行ない、培養経過における汚泥の浄化能力をその培養基質に対する基質代謝（呼吸）活性度や汚泥の SVI や上澄水の透視度などで比較した。ここで SVI や透視度などは汚泥の沈降分離性能をあらわす示標として用いたものであり、これらの示標もまた現実の処理効率向上のための重要な浄化能力に関する示標である。なお培養基質はすべて BOD/SS 負荷が 0.2/日になるように調整し、無機源として N と P および BOD きしやく水補強液を加えた。ここで BOD/SS 負荷が一定というのは 1-1 で述べたように単位汚泥量あたりに加えられるそれぞれの基質のもつ反応エネルギーが等しいことを意味している。

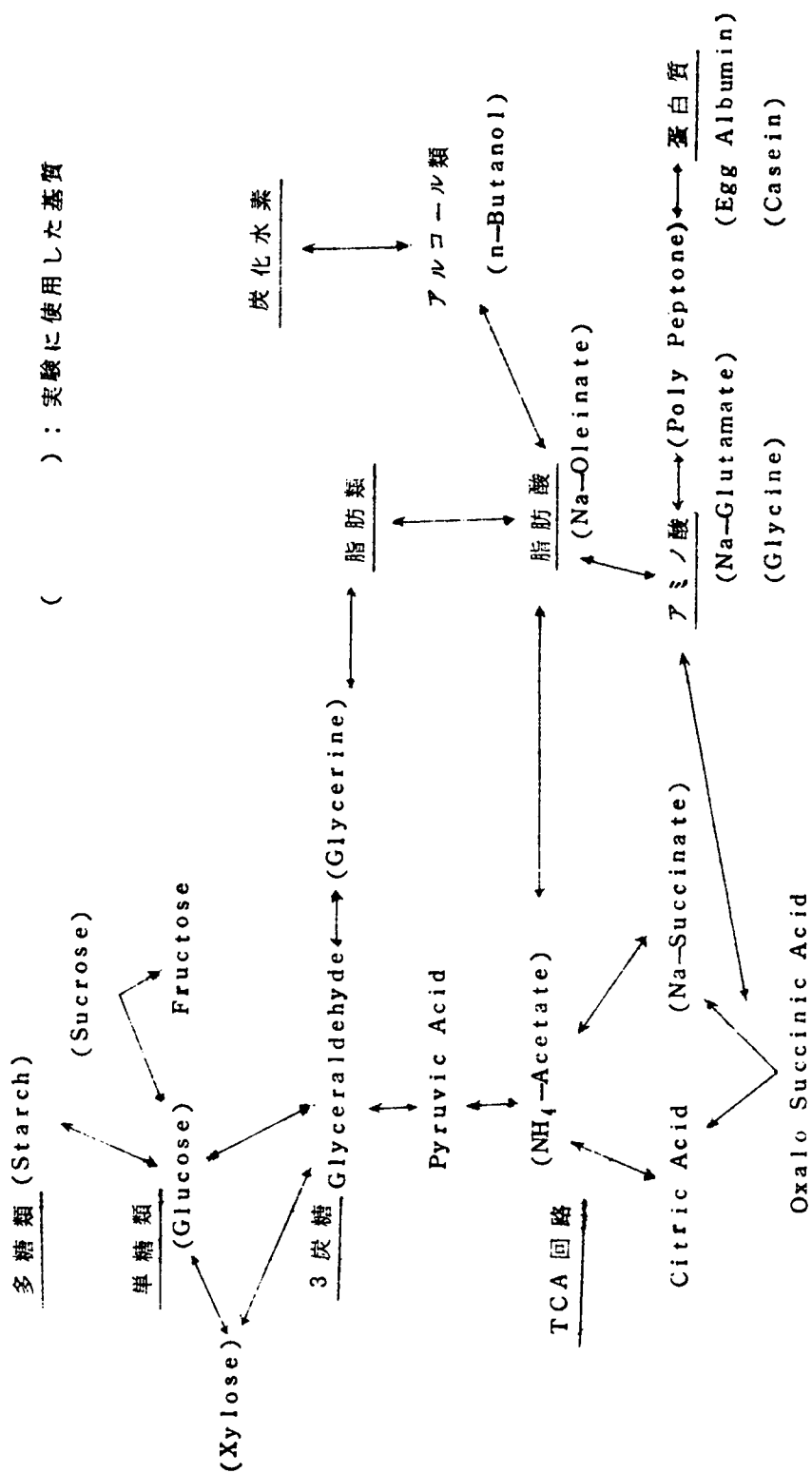


図 - 3 - (38) 実験に使用した基質とその分解代謝経路

5-5-2 実験結果と考察

実験結果を図-3-(39)に示す。実験に用いた種汚泥は京都市鳥羽下水処理場試験そうの汚泥であり、SVI 145 というのはやや高い値であつたが、いずれの基質で培養した場合においても培養経過にしたがつてSVIは減少し40~50日後には110~30の間に落ちついている。ここで培養32日目以降は無機栄養源の添加量を増したが、そのことが汚泥のSVIの低下に有効に働いているようである。また、汚泥30分沈降後の上澄水の透視度は4.0~15.0の間にあり、基質の種類によつて変動があるが、XyloseやSucroseなどの糖類の透視度は低く、 NH_4 -Acetate、Na-GlutamateやGlycerineなどが高い透視度を示した。一方、汚泥のそれぞれ培養基質に対する代謝(呼吸)活性度は $13 \sim 90 \text{ mg net O}_2 / \text{grSS} \cdot \text{hr}$ の範囲にあり、StarchやGlycineなどの活性度が低く、Glucoseや NH_4 -Acetateなどは高い活性度を示している。

ここで培養後40~50日を中心にしてそれぞれの基質に対する培養汚泥の代表的な透視度、SVI、代謝活性度および汚泥の増殖率をまとめて表示すれば表-3-(23)のようになる。

ここで汚泥の増殖率は、BOD/SS負荷0.2/日の割合で培養した場合の汚泥1g1日当り増加したSS量をあらわしたものであり、50日間の汚泥増殖量より概算したものである。表の結果をみると、同じBOD/SS負荷で培養しても汚泥の増殖率に変化のあることがわかる。それには実際消費された基質量、消費基質の汚泥合成への転換率、合成汚泥の自家呼吸、自己消化率などが関係しているが、毎日与えられる基質のエネルギー換算量はほぼ等しいので消費基質の汚泥合成への転換率はほぼ等しいものと推定される。そうしてこの実験の結果から基質が炭水化物のみならず蛋白、アミノ酸、脂肪いずれであつても汚泥は十分増殖することがわかる。また一般に基質の炭素数の少ない低級化合物であるほど汚泥の増殖率は低いようである。また、SVIはPolypeptoneやn-Butanolで培養した汚泥は100前後の高い値を示しているが、基質の分類からみて炭水化物や蛋白質あるいは有機酸などにおいて有意の差はない。透視度についてみるとSucroseやXyloseなどの炭水化物で低い値を示したほか、その他の蛋白質や有機酸などの化合物の間で顕著な差がなかつた。ただ、Na-Glutamateや NH_4 -Acetate、Glycerineなどで培養した汚泥の透視度は高い。一方、基質代謝活性度についてみると、炭水化物ではStarchやSucroseのようなPoly Saccharide、蛋白質ではEgg Albuminなどの高級化合物の代謝(呼吸)活性度が低く、低級化合物の活性度は高いようである。しかしながらGlycineのように簡単な化合物でも活性度の低いものもある。一般に分解代謝経路上の主要な位置にある基質の代

BOD/SS 負荷 : 0.2/日

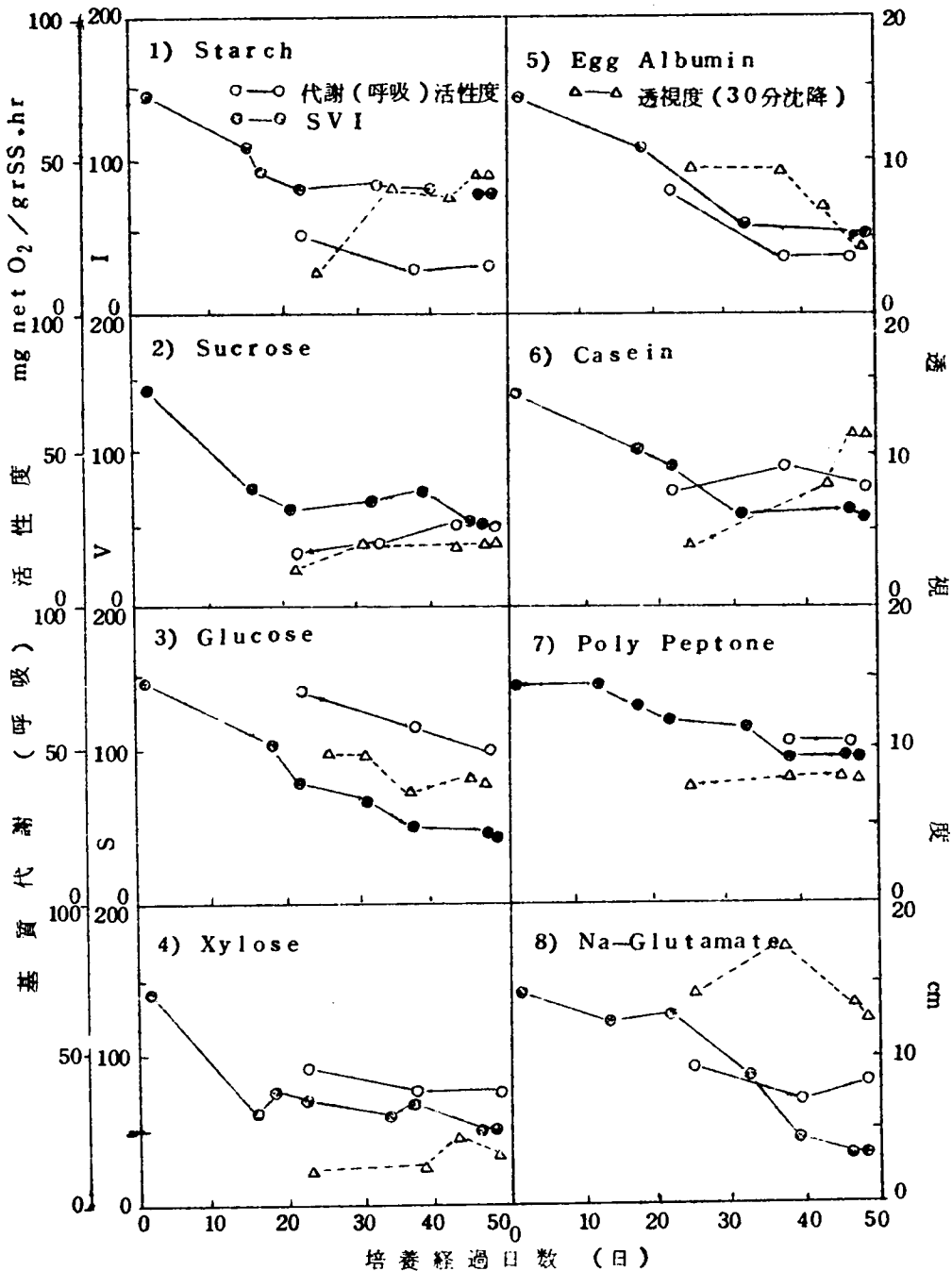
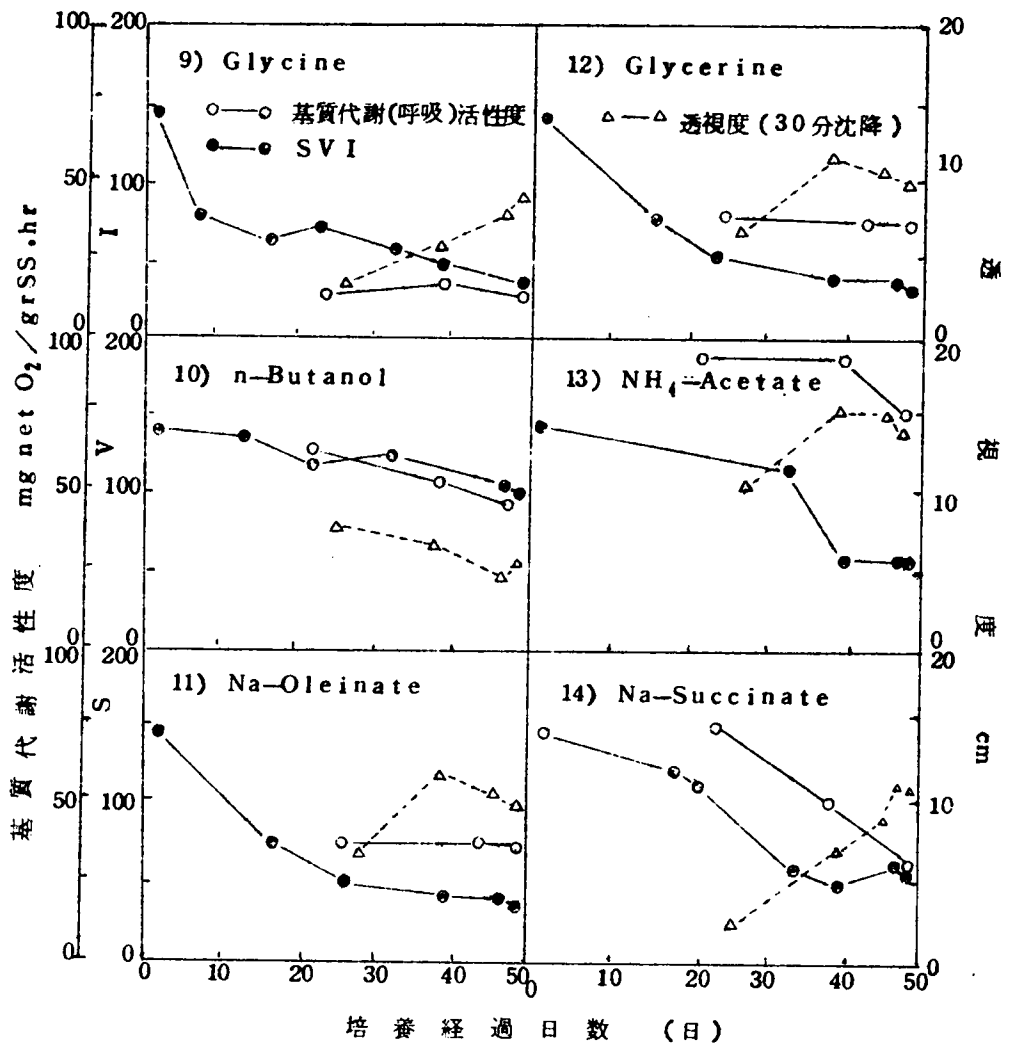


図-3-(39) 培養経過における浄化能力の変化

図-3-(39) 続



謝(呼吸)活性度は高いが, Glycerine のように活性度の高くないものもある。それには基質の細胞内部への透過性に問題があるように思われる。

ここで表-3-(23) に示した増殖率とSVI, 透視度, 代謝活性度などの相互関係をみると, ①代謝(呼吸)活性度と汚泥上澄水の透視度との間に正の相関が認められる。これは活性度の高い汚泥は透視度も高いことを意味し, 高度の浄化が期待できる。また, ②SVIの小さい汚泥では透視度が高くなるという傾向がある。しかしながら①, ②の関係はそれ程顕著

表-3-(23) 各基質で培養した汚泥のSVI,透視度(上澄水),代謝(呼吸)活性度,増殖率,

汚泥の増殖率 : BOD/SS負荷 0.2/日の割合で基質を加えた場合の汚泥

1g,1日当りの増殖汚泥 mg数

基質の分類	基質の種類	増殖率 mg/日	SVI	透視度 cm	代謝(呼吸) 活性度 mgO ₂ /grSShr
炭水化合物	Starch	77	78	7.5	14
	Sucrose	85	60	4.1	24
	D-Glucose	85	50	9.0	60
	D-Xylose	78	60	4.0	40
蛋白質、アミノ酸	Egg Albumin	65	60	7.0	20
	Casein	72	62	8.0	40
	Poly Peptone	85	100	7.5	53
	Na-Glutamate	86	50	14.0	40
	Glycine	58	40	6.0	18
脂解脂肪分	Na-Oleinate	73	50	6.5	40
	Glycerine	77	40	10.0	38
アルコール	n-Butanol	62	110	7.0	52
有機酸	NH ₄ -Acetate	65	55	15.0	85
	Na-Succinate	71	52	7.5	50

でなく,相関度は低い。これに対し③代謝(呼吸)活性度とSVI,あるいは④代謝(呼吸)活性度と汚泥の増殖率などの間には明瞭な関係は認められなかった。

5-5-3 要約

基質の種類が異なっても,それが分解代謝経路の明らかにされている物質であつて,しかも

汚泥がその基質に対し十分馴致されている場合には、炭水化物、蛋白、アミノ酸いずれの基質においても汚泥は十分に増殖し、その基質を十分に利用できるようになり、十分処理が可能である。しかしながら基質の種類によつて汚泥の浄化能力や増殖率が異なることが認められる。

5-6 好気性消化過程における汚泥構成物質の変化

5-6-1 概 説

活性汚泥による下水処理法は汚水有機物の浄化とともに、必然的に汚泥の増加、増殖をもたらすが生じた余剰汚泥の処理、処分は下水処理の重要な部分を占めている。

一般に微生物は外的環境が悪くなり、外部からの栄養物の補給がなくなると細胞貯蔵物質を消費するとともに、微生物体を構成している蛋白質、核酸、糖類などは菌体自身のもつ自己消化酵素によつて分解され、アミノ酸、アミド、アミン、核酸分解物、単糖類、有機酸などが溶出してくる。この現象は自己消化と呼ばれ⁹⁵⁾、汚泥の好気性処理においても微生物体内の貯蔵物質および微生物体構成物質が酸化せられ、汚泥量が減少する。

活性汚泥の好気性消化過程における汚泥のSS量、VSS量、BOD、COD、総窒素量などの変化について、Walker社の報告⁹⁶⁾や、加藤⁹⁷⁾、村田⁹⁸⁾などの研究結果を総合すれば、最初の1週間前後まで急速なSS、VSS、BOD、CODや総窒素などの減少がみられ、VSSで20～50%、BOD、CODで30～70%程度減少するが、それ以後ではあまり減少しないことが認められている。そこで村田は好気性消化を2段階に分け、最初の汚泥内容物の急速な減少期のSSやVSSの減少を1次反応と考え、SSの減少速度定数として0.02～0.05/日、VSSの減少速度定数として0.03～0.06/日を求めている。また、LudwigらはVSSの減少速度定数はBOD/SS負荷によつて変わり、0.3/日の負荷では0.05/日、0.1/日の負荷では0.02/日程度の値が示されている。⁷⁴⁾ 著者がわが国のトータル・オキシデーション法の施設で求めたVSSの減少速度定数は0.005～0.02/日であつた。

このようにVSSの減少を中心として好気性処理における汚泥の自己酸化が研究されているが、その過程における汚泥構成物質の変化についてはほとんど報告がないので、活性汚泥構成物を無窒素化合物、(主として炭水化物、脂肪)粗繊維、粗蛋白、灰分に分類し好気性処理過程におけるそれらの変化を測定した。

5-6-2 好気性消化における汚泥構成物質の変化

実験には京都市烏羽下水処理場返送汚泥15ℓを用い、20ℓのガラスビンに入れ、水温

20～25°Cにおいて45日間空気量約3ℓ/分の割合でエアレーションを行なった。エアレーション後0日，11日後，および42日後の汚泥を取り出し，乾燥粉碎後，食品，飼料の一般分析法⁹⁹⁾に基づいて汚泥中の粗蛋白質，粗繊維，灰分および無窒素化合物の量を測定した。

粗蛋白質はケルダール法より求めた総窒素量に6.25を乗じて算出したものであり，粗繊維は1.25% H₂SO₄ および1.25% NaOH に不溶性の物質である。また灰分は灼熱残量より求め，最後に全乾燥試料より粗蛋白質，粗繊維質，灰分を引いた残りを無窒素化合物とした。この中には主として炭水化物，粗脂肪などが含まれている。得られた結果を表-3-(24)に示す。

表の結果をみると好気性消化の過程において消費される物質は主として炭水化物や脂肪などの貯蔵栄養物質であり，微生物体構成の主体である蛋白質は比較的消費されにくい。灰分も徐々に溶出して減少している。したがってVSSのみならず灰分もまた減少することを考慮に入れておかねばならない。一方，粗繊維は逆に増加を示している。結局，活性汚泥のような混合微生物集団では外部からの栄養物質の補給がなくなると，まず微生物体内の脂肪や炭水化物などの無窒素化合物が消費され，つづいて微生物の死滅とともに微生物体構成物質である蛋白質が自家分解酵素によって分解され溶出てくるが，これらを新しい基質としてつぎの微生物が増殖し，新しい蛋白体や繊維質が合成される。つまり炭水化物や脂肪などのエネルギー源は

表-3-(24) 好気性消化における汚泥内容物の変化
 活性汚泥：京都市鳥羽下水処理場返送汚泥
 水 温：20～25°C

経過日数 測定項目		0 日		11 日		42 日	
浮遊物濃度		7,500 ppm	100 %	5,603 ppm	74.7 %	4,335 ppm	57.8 %
内 訳	粗 繊 維	413	5.5	420	5.6	915	12.2
	粗 蛋 白 質	2,032	27.1	1,875	25.0	1,560	20.8
	灰 分	1,950	26.0	1,793	23.9	1,425	19.0
	無窒素化合物	3,105	41.4	1,515	20.2	435	5.8

常に消費され減少を続けるが、蛋白質は分解 → 合成 → 分解を繰返し、全体としての減少速度は低い。一方、繊維質などの難分解性の物質は分解よりも合成される割合が大きいので逆に蓄積されていくものと解せられる。したがって好気性消化の場合においても、活性汚泥のような混合微生物集団では Succession の問題、つまり異なる微生物種の継続的な死滅 → 繁殖が繰り返されるので全体として蛋白質の減少速度が低く、繊維質は逆に増加の結果を示したものであると考えられる。

5-6-3 要 約

著者は好気性消化過程における汚泥内容物の変化を測定した。その結果、全体としてみた場合、脂肪や炭水化物などの無窒素化合物は最後までかなり急速に分解されるが、粗蛋白質などはあまり分解されず、粗繊維などは逆に増加した。この原因について考察した結果、蛋白質自体が分解され難いと考えるよりも、異なる微生物の継続的な発育死滅の繰返しによつて汚泥の分解と合成とが順に起こり、みかけ上蛋白質の分解が進まないためであると推察した。

第 7 章 流通系における活性汚泥法下水浄化反応に関する研究

第 6 節 エアレーションタンクの混合特性と流入，流出水質の応答関係

6-1 エアレーションタンクの混合モデル

6-1-1 概 説

第5節までにおいてはエアレーションタンク中の活性汚泥微生物反応について論じてきたが，活性汚泥法実施設のように連続的な処理，すなわち流通系の処理装置においてはタンク内の混合現象を無視して処理成績を論じることはできない。

一般に混合と呼ぶものには2つの意味を持つている。1つは反応速度に直接関係のある混合であり，2種以上の物質の衝突，接触の強弱・度合をあらわす微視的混合である。他の1つはある時間に反応装置内に流入した物質の装置内滞留時間分布に関係する混合であり，反応時間に関係する巨視的混合と呼ばれている。ところで両混合は互いに関係を有していると考えられるが，前者は微生物反応速度に関係する因子の中に包括し，後者はその反応時間分布に関係するものとして別個に取りあつかう。第6節で論じる混合は後者の巨視的混合である。そうしてエアレーションタンク内の微生物反応と巨視的混合現象とが明らかにされてこそ，両者を組み合わせ流入水質と流出水質との対応関係，すなわち装置の処理成績の理論的計算が可能となる。エアレーションタンク内の混合現象は流入下水量，散気方式，タンクの長さ，巾，深さ，および下水流入，流出口の構造などによつて異なり，これらの要因をすべて定量的に取りあつかつて物質移動をミクロな表現で理論的にあらわすことはきわめて困難である。そこで厳密な定量計算によつて流動現象を論じるのではなく，次善の策として簡単な仮定を用いたモデル表示によつて混合現象を説明する方法がとられる。この巨視的混合モデルについては衛生工学の分野では Pipes, Grieves^{100),101)} や高松らの報告^{102),103)} など数例に過ぎないが，化学工学の分野ではすでに十数年以前から研究がなされ多くの混合モデル^{104),105),106),107)}が提出されている。

以下，6-1では合田，著者らの提案したモデルについて簡単に述べる。

6-1-2 合田, 著者らの混合モデル

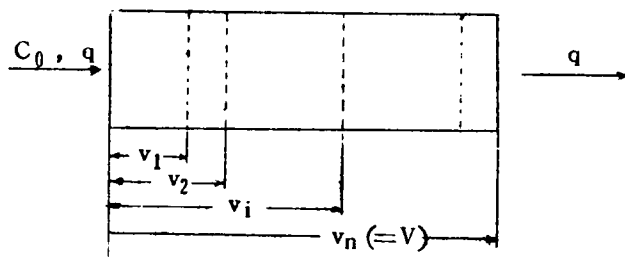
(1) 遅滞をともなう完全混合モデル (Model A)

$t=0$ で微小時間 $d\xi$ 間に流入した基質量 $M(0) = C_0 q d\xi$ が Δt 時間のうちにエアレーションタンク内の v_1 部分まで完全混合され (図-3-(40) 参照) $2\Delta t$ 時間後には v_2 部分まで完全に混合されるとし, 逐次混合が進んで $t_s = n\Delta t$ 時間後にタンク全体が一様に混合されるものとする。 t ($t > t_s$) 時間後のタンク流出水濃度 $C(t)$ は式-(3.67)であらわされる。

$$C(t) = \frac{C_0 q d\xi}{V} \left(1 - \frac{q\Delta t}{V}\right)^{\frac{t-t_s}{\Delta t}} \dots\dots\dots (3.67)$$

式-(3.67)の極限形を求めると式-(3.68)となる。

エアレーションタンク



滞流時間分布曲線

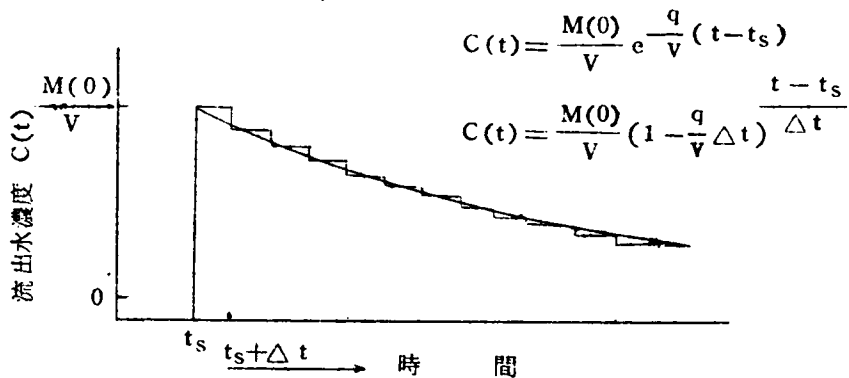


図-3-(40) 遅滞をともなう完全混合モデル

$$C(t) = \frac{C_0 q d \xi}{V} e^{-\frac{q}{v}(t-t_s)} \quad \dots\dots\dots (3.68)$$

ここで C_0 : 流入下水濃度, q : 流量, V : エアレーションタンク容積,

(2) 部分的完全混合型モデル (Model B)

$t=0$ で流入した基質 $M(0) = C_0 q d \xi$ が t 時間後に流下方向に at だけ広がり, その部分で完全混合されるものとする。またその広がり末端は t 時間後に bt だけ移動すると考えたモデルが図-3-(41) である。この場合 $a+b$ および b は $M(0)$ の始端および終端の移動速度をあらわしており, これらは定数としている。

$M(0)$ の流出開始する時間 t_s , および流出完了時間 t_e はそれぞれ

$$t_s = \frac{L}{a+b} \quad \dots\dots\dots (3.69) \quad t_e = \frac{L}{b} \quad \dots\dots\dots (3.70)$$

L : エアレーションタンクの長さ

となる。

時間 $t_s \sim t_e$ までの任意の時間 t までに流出した $M(0)$ に関する基質量 $Q(t)$ は

$$Q(t) = M(0) \frac{(a+b)t - L}{at} \quad \dots\dots\dots (3.71)$$

であるから, $M(0)$ の流出速度は式-(3.72)であらわされ,

$$\frac{dQ(t)}{dt} = M(0) \frac{L}{a} t^{-2} \quad \dots\dots\dots (3.72)$$

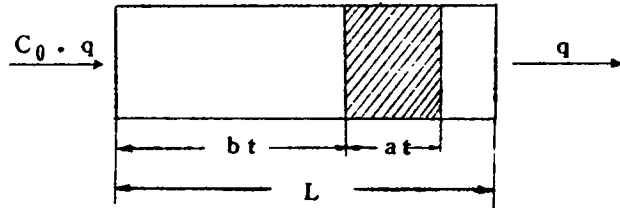
その流出水濃度 $C(t)$ は式-(3.73)となる。

$$C(t) = M(0) \frac{L}{aq} t^{-2} \quad \dots\dots\dots (3.73)$$

ただしここでは $M(0)$ は定数として取りあつかっている。

$b=0, a>0$ のとき $t_e \rightarrow \infty$ となり, $a=0, b=Lq/V$ のとき完全な押し出し流れとなる。

エアレーションタンク



滞流時間分布曲線

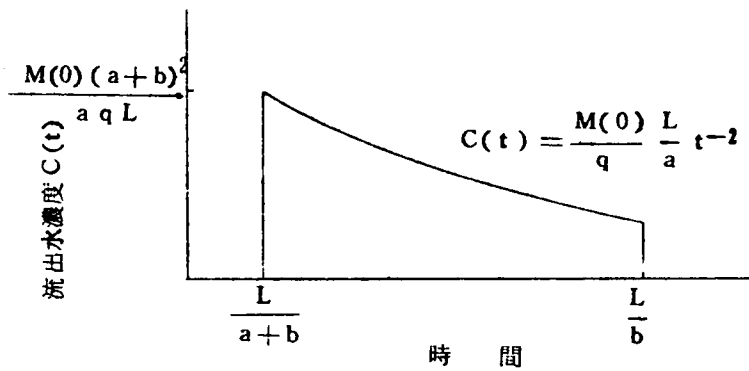


図-3-(41) 部分的完全混合モデル

6-1-3 ステップエアレーション法に対する混合モデルA, Bの適用

ステップエアレーション法は細長いエアレーションタンクに下水を分割注入し、タンク内の局部、局部で下水濃度を均等化する意味で一種の完全混合型の変型とみなせるが、代表的なステップエアレーション法の操作条件は図-3-(42)に示すように下水の4点均等分割注入であり、返送汚泥量は流入下水量の1/4である。このような標準操作法において6-1-2で述べた混合モデルAを適用した結果およびn均等分割注入においてModel Bを適用した場合についてのデルタ応答に対する滞流時間分布曲線を計算した結果はつぎのようである。

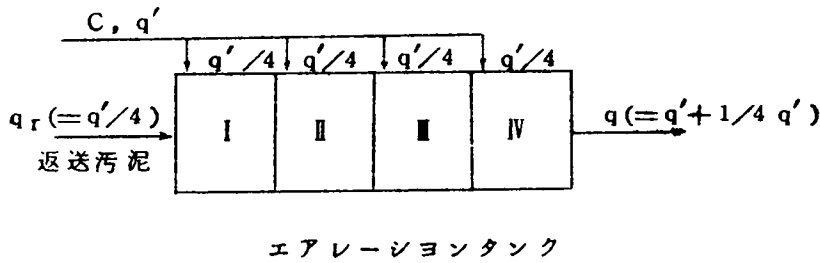


図-3-(42) ステップエアレーション法の標準操作

(1) 遅滞をともなつた完全混合モデル (Model A) の適用

$$\begin{aligned}
 C(t) = \frac{M(0)}{V} & \left\{ e^{-(4q/V)(t-t_{s4})} \right. \\
 & + 4 \left[e^{-(16q/5V)(t-t_{s4}-t_{s3})} - e^{-(4q/V)(t-t_{s4}-t_{s3})} \right] \\
 & + 6 \left[e^{-(12q/5V)(t-t_{s3}-t_{s2})} - 2e^{-(16q/5V)(t-t_{s4}-t_{s3}-t_{s2})} \right. \\
 & \left. + e^{-(4q/V)(t-t_{s4}-t_{s3}-t_{s2})} \right] + 4 \left[e^{-(8q/5V)(t-t_{s4}-t_{s3}-t_{s2}-t_{s1})} \right. \\
 & \left. - 3e^{-(12q/5V)(t-t_{s4}-t_{s3}-t_{s2}-t_{s1})} + 3e^{-(16q/5V)(t-t_{s4}-t_{s3}-t_{s2}-t_{s1})} \right. \\
 & \left. \left. - e^{-(4q/V)(t-t_{s4}-t_{s3}-t_{s2}-t_{s1})} \right] \right\} \quad \dots\dots\dots (3.74)
 \end{aligned}$$

ここで

q : 返送汚泥流量を含めた全流入下水流量

V : エアレーションタンク容量

t_{s1}, t_{s2}, t_{s3} および t_{s4} : 4等分した各エアレーションタンクにおける各基質の流入から最初の流出までの遅滞時間。

(2) 部分的完全混合モデル (Model B) の適用

n 等分したエアレーションタンクの第 i 番目のタンクに入つた下水基質量 $M(0)/n$ の x/a が第 n 番目のタンクより流出するまでの経過時間 t_{ix} はつぎのようにあらわされる。

$$t_{ix} = \sum_{i=1}^n \frac{L}{n \left\{ \left(\frac{nq_r + i q_s}{q} \right) b + \frac{a}{2} - x \right\}} \quad \dots\dots\dots (3.75)$$

ただし q_s : 流入下水量, q_r : 返送汚泥流量,

$q = q_s + q_r$: 全流入量

ここで $M(0)/n$ の流出開始時間 t_{is} および流出完了までの時間 t_{ie} はそれぞれ式-(3.75)で, $x=0$ および $x=a$ とおいたときの値に相当する。

そうして第 i 番目のタンクに流入した基質 $M(0)/n$ の t_{ix} 時間後に第 n 番目の最後のタンクから流出する濃度 $C_i(t)$ は式-(3.76)であらわされる。

$$C_i(t) = \frac{M(0)}{q n} \cdot \frac{d(x/a)}{d t}$$

$$= \frac{M(0)}{a L q \sum_{i=1}^n \left\{ \left(\frac{n q_r + i q_s}{q} \right)^b + \frac{a}{2} - x \right\}^{-2}} \dots\dots\dots (3.76)$$

したがって各タンクに流入した基質の和 $M(0)$ の流出濃度 $C(t)$ は式-(3.77)であらわされる。

$$C(t) = \sum_{i=1}^n C_i(t) \dots\dots\dots (3.77)$$

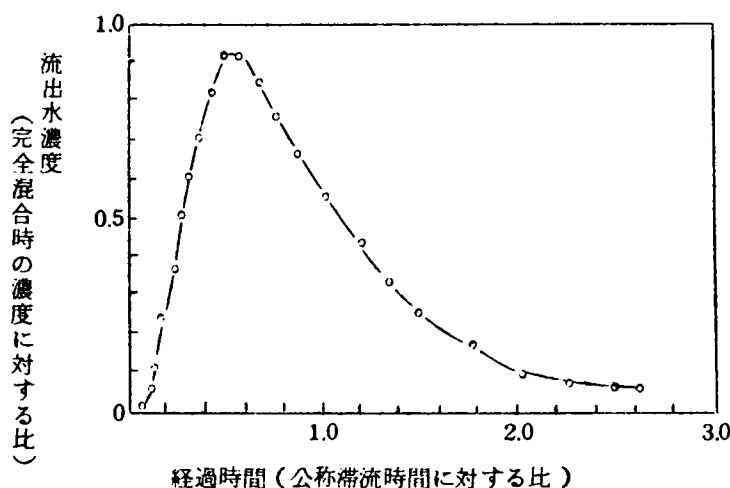
6-1-4 実際のアレーシオンタンクでの混合状態についての考察

実際そうでの混合状態についてはほとんど実測資料がないうえ, タンクの形状がまちまちであるので正確なことはいえない。しかしながら一般に都市下水処理場のアレーシオンタンクには巾と長さの比が $1:20 \sim 40$ という非常に細長い長方形型のものが多い。このような場合には押し出し流れに近い混合状態が考えられる。一方, 住宅団地下水処理場のような小規模の下水処理場では正方形に近いもの, あるいは円型のタンクが多い。この場合にはどちらかといえば完全混合に近い混合状態が予測される。またステップアレーシオン法は下水を分割注入し, 濃度を均等化する意味で一種の完全混合形式であると考えられ, 細長いタンクにおいて完全混合化を計る 1 つの方法であるとみなされる。

森下らは実際のアレーシオンタンクと Fr 数, および幾何学的相似を大体一致させた断面横約 400 cm^2 , 水深 20 cm , 長さ $200 \sim 400 \text{ cm}$ の矩形水路式アレーシオンタンクの混合状態をデルタ応答によるトレーサー実験により求め, タンクの巨視的混合状態が拡散モデルと完全混合そう列モデルとの中間の混合状態でやや拡散モデルに近い状態にあることを

認めている。そうして混合状態は吹込み空気量より、流量やタンクの長さにより大きく変わ
 うること、さらにトレーサーの種類によっても僅かながら混合度が変わらうことなども確認
 している。¹⁰⁸⁾

一方、深さ70 cm、巾70 cm、長さ1,600 cmのせん回流式パイロットエアレーシ
 ョンタンクで行なつたトレーサー実験結果でも森下らの実験結果とよく似た傾向を示しており、
 拡散モデルに近い混合状態となつていた。(図-3-(43))



せん回流式エアレーションタンク：大きさ 巾70，水深70，長さ1,600 cm

流量：2.29 m³/hr，トレーサー：NaCl

図-3-(43) パイロット・エアレーションタンクの混合特性

— デルタパルスに対する滞流時間分布曲線 —

また、京都市鳥羽下水処理場に設置した活性汚泥法試験そう(長さ14 m、巾7.3 m、深さ
 3.3 m)を1/8に仕切つた深さ3.3 m、巾3.5 m、長さ3.5 mの立方体に近いエアレーシ
 ョンタンクでは、流量5 m³/hr、公称滞流時間3時間の条件においてはほぼ完全混合に近い混
 合状態を示した。

したがつて実際のエアレーションタンクの混合状態はそのタンクの形状や流量条件などによ
 つて押し出し流れと、完全混合とを両極端としてその中間の混合状態を示すものと考えられる。
 模型そうでの実験結果では拡散モデルに近い混合状態を示したが、その他の混合モデルにおい

でもそこに含まれている係数を適当に与えさえすれば、実際の状態に近い混合を表示し得るものと考えられる。

6-1-5 要 約

エアレーションタンクでの滞流時間に関する巨視的混合現象を単純化して説明するため、著者らの提案した混合モデルを示した。またステップエアレーション法の混合現象をも説明するため、著者らの混合モデルによる理論解析を行なった。小型模型エアレーションタンクやパイロットプラントなどの実測結果では拡散モデルや完全混合に近い混合を示していた。実際のエアレーションタンクでの混合を直接測定した資料はないが、そこでは完全混合と押し出し流れを両極端とした中間状態であると考えられ、著者らのモデルを含めた多くの混合モデルにおいてその係数さえ適当に与えれば、それぞれかなりの適合性が示される。しかしながら一般的にいつてモデルの考えを導入する時に注意すべきことは、ある種の混合形式によるエアレーションをある装置について適切なモデルがかなり正確に表示し得たとしても、他の混合型式あるいは少し物理的条件の異なつた混合型式に対してはもとよりのこと、単に幾何学的縮尺しただけでも、それがモデルの信頼性にどう影響を与えるか、これらを合理的に説明することがきわめて難しいということである。だから1つの混合パターンであつても、1つのモデルに対応するとは限らないし、また混合パターンが違つても条件や操作のいかんで、たまたま同じモデルが対応するということがあるといえることを心にとどめておかねばならない。

6-2 流入水質と流出水質との応答関係

6-2-1 概 説

活性汚泥法や散水ろ床法あるいは沈殿、砂ろ過といった用、廃水処理のほとんどすべては連続処理、すなわち流通系の処理方式をとっている。一般に連続処理が回分法に比較して有利なことはすでに明らかであるが、汚水処理を除いた微生物工業の分野では連続式が採用されてきたのは比較的新しい。

ところで連続系でも下水処理は、処理場へ流入する下水の濃度、流量が絶えず変化するうえ、その水質そのものも変化するから、非常に複雑な非定常系の反応となる。したがつて処理装置内での活性汚泥微生物反応や混合特性を考慮して流入水質と流出水質との関係を正確に把握することは非常に困難である。しかしながら、いくつかの仮定を設け、ある程度単純化して考えれば流入水質と処理水質との関係をエアレーションタンク内での活性汚泥微生物反応式と巨視的混合反応式を用いて理論的に計算することも可能である。本項6-2では流量は常に一定

で、活性汚泥の微生物反応が一次反応あるいは零次反応であり、しかもタンク内の混合状態が明らかであり、滞流時間分布関数がわかっている場合について、流入水質から処理水質を計算する理論式について考えてみた。

6-2-2 エアレーションタンク流入水質と流出水質との関係

任意の時刻 τ におけるエアレーションタンク流出水中の溶解性有機物の濃度を $f_{\text{eff}}(\tau)$ とすれば、タンク内の活性汚泥微生物反応が一次反応であらわされるときには $f_{\text{eff}}(\tau)$ は式-(3.78)であらわされる。

$$f_{\text{eff}}(\tau) = q \int_{-\infty}^{\tau} f_{\text{inf}}(\xi) g(\tau - \xi) h(\tau - \xi) d\xi \quad \dots (3.78)$$

また微生物反応が零次反応であるならば、 $f_{\text{eff}}(\tau)$ は式-(3.79)となる。

$$f_{\text{eff}}(\tau) = q \int_{-\infty}^{\tau} [f_{\text{inf}}(\xi) - h(\tau - \xi)] g(\tau - \xi) d\xi \quad \dots (3.79)$$

ここで、 $f_{\text{inf}}(\xi)$: 時刻 ξ における流入下水基質濃度

$f_{\text{eff}}(\tau)$: 時刻 τ における流出水基質濃度

q : 流量 (一定)

$h(t)$: 微生物反応によつて t 時間に除去される基質の割合 (一次反応), または濃度 (零次反応)

$g(t)$: t 時間後の滞流時間分布関数

$f_{\text{inf}}(\xi)$ は元来 $0 \leq \xi \leq \infty$ で連続という一般的な型を考えるべきところであるが、工学的近似として、かりに $f(\xi)$ が $\tau - t_s \leq \xi \leq \tau - t_e$ において連続であり、その他の t の領域では $f(\xi) = 0$ とすると、式-(3.78), (3.79) はそれぞれ式-(3.80), (3.81) であらわされる。

$$f_{\text{eff}}(\tau) = q \int_{\tau - t_e}^{\tau - t_s} f_{\text{inf}}(\xi) g(\tau - \xi) h(\tau - \xi) d\xi \quad \dots (3.80)$$

$$f_{\text{eff}}(\tau) = q \int_{\tau - t_e}^{\tau - t_s} [f_{\text{inf}}(\xi) - h(\tau - \xi)] g(\tau - \xi) d\xi \quad \dots (3.81)$$

ここで t_s : 時刻 ξ に流入した基質が流出し始めるまでの時間

t_e : 時刻 ξ に流入した基質が流出を完了するまでの時間

いま時間 ξ , τ , t_s と t_e の関係を図示すると図-3-(44) のようになる。

ここで式-(3.80), (3.81)における下水基質濃度 $f_{inf}(\xi)$ または $f_{eff}(\tau)$ の理化学的示標としては1-2で検討したように溶解性BODを用いるのが妥当である。また, 活性汚泥微生物反応式 $h(t)$ は4-3に示した溶解性基質 (Sol-BOD₅) 除去速度式(式-(3.48))を基礎として, つぎのような仮定を設け, これを一次反応式と零次反応式とに分け, 式-(3.83), (3.85)とした。

すなわち, 式-(3.48)において, 近似化のためにエアレーションタンク内での汚泥の基質除去活性度 a_1 および汚泥量 S は一定とし, $K_3=0$ の場合を考える。

$$-\frac{dC_1}{dt} = \frac{a_1 K_1 C S}{a_{01}(K_2 + C + K_3 C^2)} \quad \dots\dots\dots (3.48)$$

零次反応式にしたがう場合として, $C \gg K_2$ のとき, K_2 は無視できるから式-(3.48)は式-(3.82)となり, 式-(3.83)を得る。

$$-\frac{dC_1}{dt} = \frac{a_1 K_1 S}{a_{01}} \quad \dots\dots\dots (3.82)$$

$$h(t) = \frac{a_1 K_1 S}{a_{01}} t \quad \dots\dots\dots (3.83)$$

また, 一次反応式にしたがう場合として $C \ll K_2$ のとき式-(3.48)の分母の C は無視できるから式-(3.48)は式-(3.84)となり, 式-(3.85)を得る。

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{a_1 K_1 S}{a_{01} K_2} C \quad \dots\dots\dots (3.84)$$

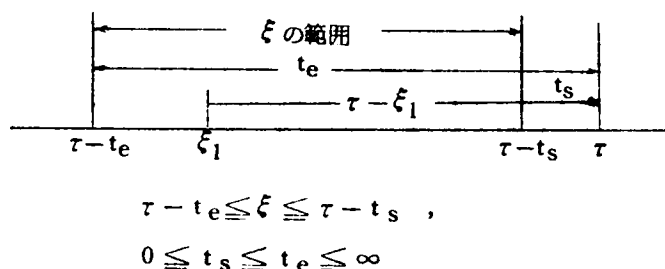


図-3-(44) 式-(3.80), (3.81)における時間 ξ , τ , t_s , t_e の関係

$$h(t) = \exp\left(-\frac{a_1 K_1 S}{a_{01} K_2}\right) t \quad \dots\dots\dots (3.85)$$

一方，巨視的混合関数 $g(t)$ は種々の混合モデルにおいて解が得られており，たとえば Model A, B ではそれぞれ式-(3.68)，(3.73)の流出水濃度 $C(t)$ の値から $M(0)$ ($= C_0 q d\xi$) を除した型で与えられる。

6-2-3 エアレーションタンク流出水基質濃度の計算例

式-(3.80)，(3.81)を用いてエアレーションタンクの混合状態を押し出し流れおよび完全混合の簡単な場合を想定し， $f_{inf}(\xi)$ が常に一定である定常状態についてコンベンショナル法およびステップ・エアレーション法における流出水基質濃度 $f_{eff}(\tau)$ を計算してみた。また非定常状態として混合状態が押し出し流れと完全混合，流入下水水質 $f_{inf}(\xi)$ が正弦曲線で与えられる場合について $f_{eff}(\tau)$ を計算してみた。

1) 定常状態

もし $f_{inf}(\xi) = \frac{4}{5} C_0$ (定数) であり， $g(t) = \frac{1}{V} e^{-(5q'/4V)}$ (完全混合)， $h(t) = \exp\left(-\frac{a_1 K_1 S_0}{5 a_{01} K_2}\right) t$ (一次反応) である場合， $f_{eff}(\tau)$ はつぎのようにならわされる。

$$\begin{aligned} f_{eff}(\tau) &= \frac{5}{4} q' \int_{-\infty}^{\tau} \frac{4}{5} C_0 \frac{1}{V} e^{-(5q'/4V)(\tau-\xi)} e^{-(a_1 K_1 S_0 / 5 a_{01} K_2)(\tau-\xi)} d\xi \\ &= \frac{4 C_0}{5 + \frac{a_1 K_1}{a_{01} K_2} S_0 T} \quad \dots\dots\dots (3.86) \end{aligned}$$

また $f_{inf}(\xi) = \frac{5}{4} C_0$ ， $g(t) = \frac{1}{V} e^{-(5q'/4V)}$ ， $h(t) = \left(\frac{a_1 k_1 S_0}{5 a_{01}}\right) t$ (零次反応) の場合には

$$\begin{aligned} f_{eff}(\tau) &= \frac{5}{4} q' \int_{-\infty}^{\tau} \left[\frac{4}{5} C_0 - \frac{a_1 K_1 S_0}{5 a_{01}} (\tau-\xi) \right] \frac{1}{V} e^{-(5q'/4V)(\tau-\xi)} d\xi \\ &= \frac{4}{5} \left(C_0 - \frac{a_1 K_1}{4 a_{01}} S_0 T \right) \quad \dots\dots\dots (3.87) \end{aligned}$$

表-3- (25)

定常状態における，種々の条件下の $f_{\text{eff}}(\tau)$ の値

C.A : コンベンショナル法

S.T : ステツプエアレーション法

処理方式	混合型式	微生物 反応型	$f_{\text{eff}}(\tau)$ の値
C.A	完全混合	零次 反応	$\frac{4}{5} \left(C_0 - \frac{a_1}{4 a_{01}} K_1 S_0 T \right)$
S.A	・	・	$\frac{4}{5} \left(C_0 - \frac{77 a_1}{240 a_{01}} K_1 S_0 T \right)$
C.A	・	一次 反応	$\frac{4 C_0}{5 + \frac{a_1 K_1}{a_{01} K_2} S_0 T}$
S.A	・	・	$C_0 \left[2880 + 720 \left(4 + \frac{a_1 K_1}{4 a_{01} K_2} S_0 T \right) + 80 \left(4 + \frac{a_1 K_1}{4 a_{01} K_2} S_0 T \right) (9 + \frac{a_1 K_1}{4 a_{01} K_2} S_0 T) + 5 \left(4 + \frac{a_1 K_1}{4 a_{01} K_2} S_0 T \right) (16 + \frac{a_1 K_1}{4 a_{01} K_2} S_0 T) \right]$
			$\left(4 + \frac{a_1 K_1}{4 a_{01} K_2} S_0 T \right) (9 + \frac{a_1 K_1}{4 a_{01} K_2} S_0 T) (16 + \frac{a_1 K_1}{4 a_{01} K_2} S_0 T) (25 + \frac{a_1 K_1}{4 a_{01} K_2} S_0 T)$
C.A	押し出し 流れ	零次 反応	$\frac{4}{5} \left(C_0 - \frac{a_1}{4 a_{01}} K_1 S_0 T \right)$
S.A	・	・	$\frac{4}{5} C_0 - \frac{77 a_1}{240 a_{01}} K_1 S_0 T$
C.A	・	一次 反応	$\frac{4}{5} C_0 \exp \left(- \frac{a_1 K_1}{5 a_{01} K_2} S_0 T \right)$
S.A	・	・	$\frac{C_0}{5} \left\{ \exp \left[- \frac{5 a_1 K_1}{4 a_{01} K_2} S_0 T \left(\frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{4^2} + \frac{1}{5^2} \right) \right] + \exp \left[- \frac{5 a_1 K_1}{4 a_{01} K_2} S_0 T \left(\frac{1}{3^2} + \frac{1}{4^2} + \frac{1}{5^2} \right) \right] + \exp \left[- \frac{5 a_1 K_1}{4 a_{01} K_2} S_0 T \left(\frac{1}{4^2} + \frac{1}{5^2} \right) \right] + \exp \left[- \frac{5 a_1 K_1}{4 a_{01} K_2} S_0 T \left(\frac{1}{5^2} \right) \right] \right\}$

ここで q' : 流入下水量 ,

$q = \frac{5}{4} q'$: 流入下水量 q' と返送汚泥量 $\frac{1}{4} q'$ との和 , すなわち全流入量

C_0 : 流入下水溶解性基質濃度 , $\frac{5}{4} C_0$: 返送汚泥と混合したときの濃度

S_0 : 返送汚泥濃度 , V : エアレーションタンク容量 ,

T : 公称滞流時間 $\frac{V}{q}$

以下同称にして $f_{\text{eff}}(\tau)$ の計算結果をまとめて表-3-(25) に示す。

2) 非定常状態

実際に処理場に流入する下水の水質が24時間を周期として変化する周期関数と考えてかりに $f_{\text{inf}}(\xi) = 5 \left(\sin \frac{\pi}{12} \xi + 2 \right)$ とし, 混合は押し出し流れ, 活性汚泥微生物反応は零次反応としたとき, コンベンショナル法およびステップ・エアレーション法の流出水基質濃度はそれぞれ式-(3.88), (3.89)となる。

① コンベンショナル法, 零次反応, 押し出し流れ。

$$f_{\text{eff}}(\tau) = 4 \left[\sin \frac{\pi}{12} (\tau - T) + 2 \right] - \frac{a_1 K_1 S_0 T}{5 a_{01}} \dots (3.88)$$

② ステップ・エアレーション法, 零次反応, 押し出し流れ。

$$\begin{aligned} f_{\text{eff}}(\tau) = & \sin \frac{\pi}{12} \left(\tau - \frac{77}{48} T \right) + \sin \frac{\pi}{12} \left(\tau - \frac{47}{48} T \right) + \sin \frac{\pi}{12} \left(\tau - \frac{27}{48} T \right) \\ & + \sin \frac{\pi}{12} \left(\tau - \frac{12}{48} T \right) + 8 - \frac{77 a_1 K_1 S_0 T}{240 a_{01}} \dots (3.89) \end{aligned}$$

③ また, 微生物反応が一次反応, 混合は押し出し流れとしたとき, コンベンショナル法では式-(3.90)が得られる。

$$f_{\text{eff}}(\tau) = 4 \left[\sin \left(\frac{\pi}{12} \tau + T \right) + 2 \right] \exp \left[- \frac{a_1 K_1 S_0 T}{5 a_{01} K_1} \right] \dots (3.90)$$

④ 一方, 微生物反応が一次反応, 混合は完全混合としたとき, コンベンショナル法において式-(3.91)が得られる。

$$\begin{aligned} f_{\text{eff}}(\tau) = & \frac{5}{4} q' \int_{-\infty}^{\tau} 4 \left(\sin \frac{\pi}{12} \xi + 2 \right) \frac{1}{V} \exp \left(- \frac{5 q'}{4 V} (\tau - \xi) \right) \exp \left(- \frac{a_1 K_1 S_0}{5 a_{01} K_2} (\tau - \xi) \right) d\xi \\ = & \frac{4}{T \left\{ \left(\frac{\pi}{12} \right)^2 + \left(\frac{1}{T} + \frac{a_1 K_1 S_0}{5 a_{01} K_2} \right)^2 \right\}} \left\{ \left(\frac{1}{T} + \frac{a_1 K_1 S_0}{5 a_{01} K_2} \right) \sin \frac{\pi}{12} \tau - \frac{\pi}{12} C_0 \sin \frac{\pi}{12} \tau \right\} + \frac{40}{5 + \frac{a_1 K_1 S_0 T}{a_{01} K_2}} \dots (3.91) \end{aligned}$$

①, ②, ③, ④における $f_{eff}(\tau)$ の計算結果を図-3-(45)に示す。

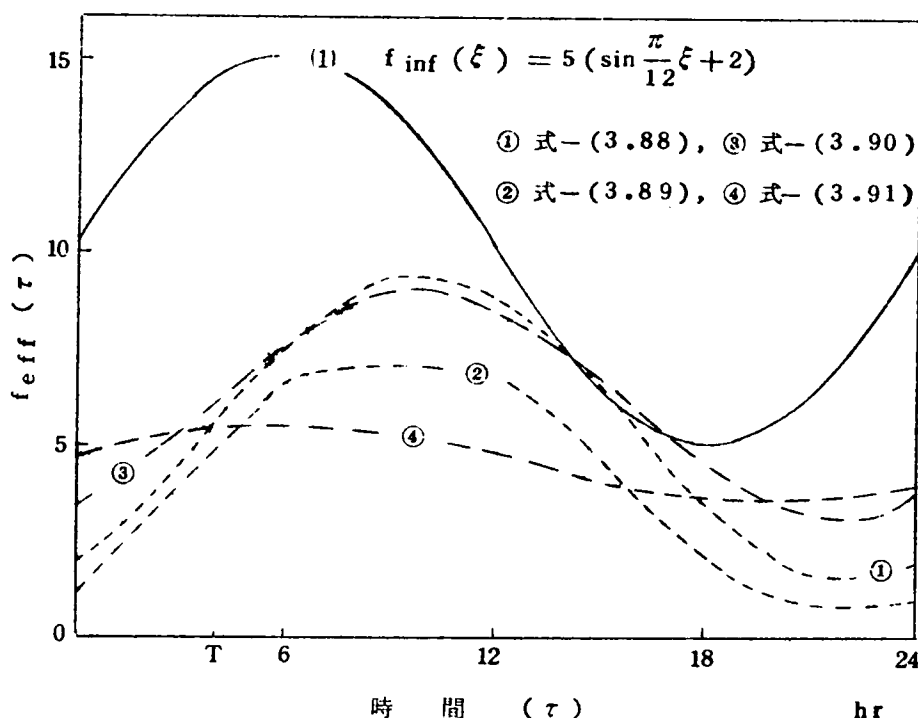


図-3-(45) $f_{eff}(\tau)$ の計算例

$$\left(\text{ただし } T=4 \text{ hr, } \frac{a_1 K_1 S_0 T}{5 a_{01}} = 2.5, \exp\left[-\frac{a_1 K_1 S_0 T}{5 a_{01} K_2}\right] = \frac{3}{4} \text{ の場合} \right)$$

以上の計算例は微生物反応が一次反応または零次反応，混合状態が完全混合と押し出し流れの簡単な例題に過ぎないが，微生物反応が同じである場合，押し出し流れの方が完全混合より高い除去効率が得られることを示している。したがってその中間状態では除去効率もまたそれらの中間の値を示すものと推察される。

また，コンベンショナル法とステツプ・エアレーション法とを比較すると，微生物反応が零次反応である場合にはステツプ・エアレーション法の方がやや高い除去効率を示している。

一方，流入基質濃度が変動する非定常状態では完全混合は他の混合状態に比して流出水の水質変動を緩和せしめる作用が最も強い。ステツプ・エアレーション法もまたコンベンショナル法に比して流出水の水質変動を緩和せしめる作用が大である。実際の下水処理においては下水

有機物の除去効率を増大せしめることとともに、処理水質の時間変動をできるだけ緩和させることもまた重要な処理操作ということになる。

6-2-4 要 約

活性汚泥の微生物反応を簡単化して零次反応式または一次反応式と考え、エアレーションタンクの巨視的混合における滞流時間分布関数が明らかであり、かつ流入下水水質の時間変動の関数型が明らかであるならば、それに応ずる流出水の水質時間変動を理論的に計算することも可能である。本項 6-2 ではその方法を提示し、押し出し流れと完全混合との簡単な混合の場合につき定常状態と非定常状態に分け計算例を示した。その結果は①押し出し流れの方が完全混合より高い基質除去効率を得られること、②流入下水基質濃度の時間的変動が激しい場合において、完全混合は流出水の水質変動を緩和せしめる効果がある、③ステップ・エアレーション法は除去効率をおとすことなく、流入水質変動による処理水質の変動を緩和させる効果がある、ことなどを示した。

第 7 節 実施設における下水浄化機能に関する研究

7-1 都市下水処理場流入下水水質と処理水質について

7-1-1 概 説

6-2-1でも述べたように、実際に都市下水処理場に流入する下水の量や質は絶えず変動しているが、1日を周期と考えたとき、近似的にみて流入水量、水質変動は各処理場ごとにそれぞれ特長を有する周期関数とみなすことができる。したがって実際処理場での処理成績を正しく評価するためには、24時間の連続測定記録によらねばならない。資料の提供を受けた処理場は神戸市中部下水処理場、大阪市津守、海老江、中浜東、各下水処理場、京都市鳥羽、吉祥院下水処理場および名古屋市堀留、露橋下水処理場である。また、調査解析は昭和36～38年の運転成績である。

このうち、Conventional法を採用しているのは鳥羽、吉祥院、堀留、露橋の各処理場であり、中部、中浜東下水処理場は Step Aeration 法、津守処理場は Modified Aeration 法を採用している。エアレーション時間はどことも流入下水量の変動に応じて変化しているが、中部処理場で4～10時間、津守処理場で2.5時間、鳥羽5.3時間、吉祥院6.7時間、堀留3.0～5.0、露橋3.0時間程度となつている。以下流入下水、最初沈殿後水、処理水の BOD_5 の成績を示す。

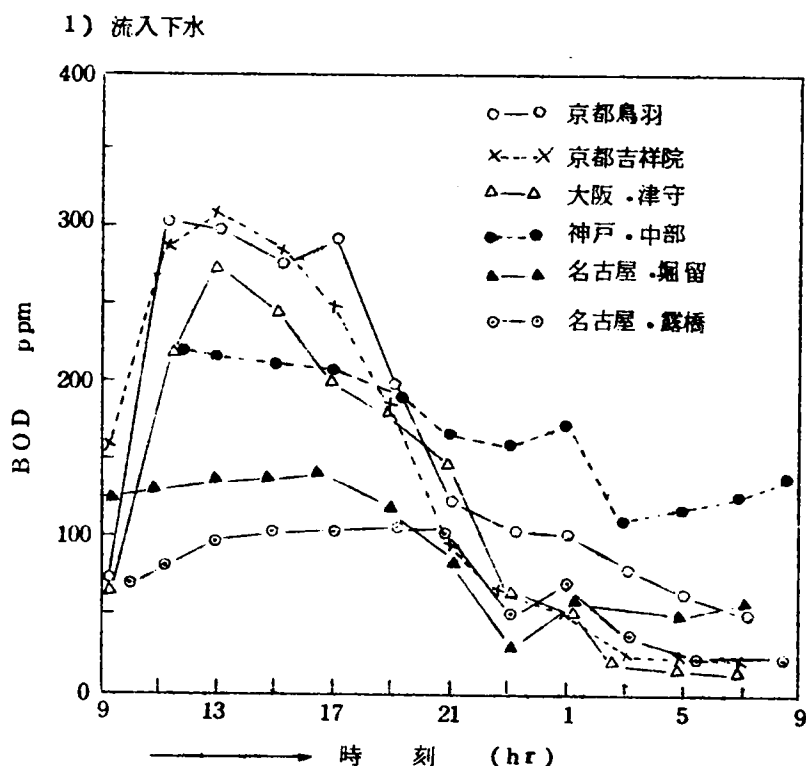
7-1-2 各処理場の処理成績

図-3-(46) 1) は昭和36~38年における各処理場流入水24時間連続BOD₅測定値の平均値の比較図である。各処理場とも年2回~8回程度の連続測定を行っており、測定時間は1時間あるいは2時間間かくである。

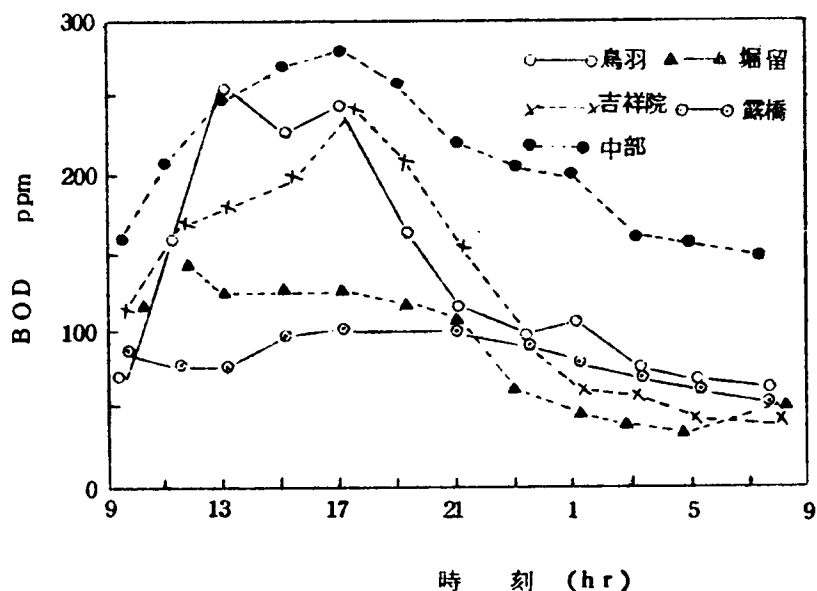
図-3-(46) 2) は同じく最初沈殿池流出水、すなわちエアレーションタンク流入水、図-3-(46) 3) は最終沈殿池流出水の成績比較図である。

図-3-(46) 1) より流入下水水質をみると、各処理場流入水のBOD₅値は少しの例外を除いて最高300 ppm、低いところで30 ppm前後であり、平均流入下水のBOD値も処理場によって異なり、80~180 ppmに変動している。これら処理場流入水中にはし尿投入によるBOD₅の増加分があり、鳥羽、津守、中部、処理場がその例であるが、鳥羽では流入下水BOD₅の約40%、津守では20%が投入し尿にもとづくBOD₅である。

図-3-(46) 2) から最初沈殿池での浄化効率を概算してみると中部処理場では消化脱離液の沈殿池への返送などがあつて成績を比較することはできないが、堀留では高区・低区ともBOD除去率10%前後、津守では21%、鳥羽で14%であり、津守を除いていずれも10%台である。



2) エアレーションタンク流入水



3) 処理水

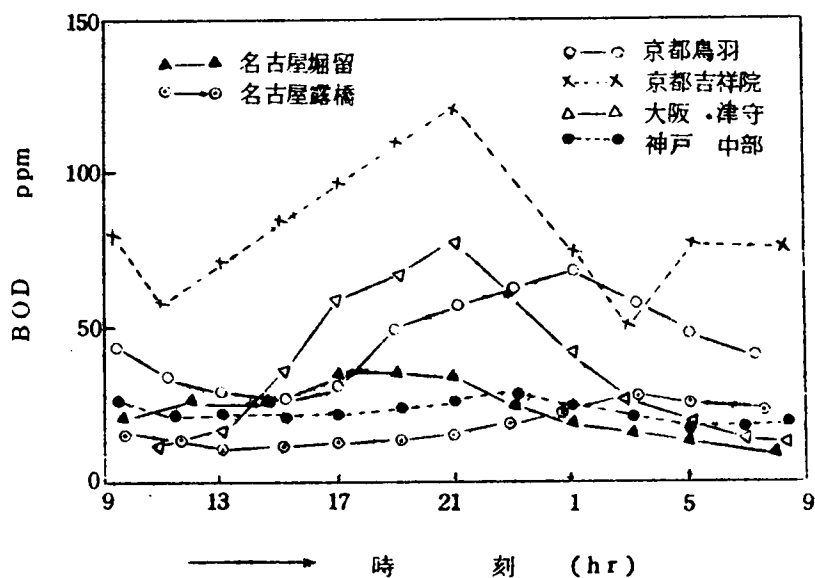


図-3-(46) 実施設のBOD 24時間試験成績(平均)
(昭36~38年 各処理場資料より)

一方、図-3-(46)3より処理水の成績をみると、堀留、高区、低区、露橋および中部処理場ではいずれの時刻においても処理水のBOD₅は40 ppm以下であり、平均値は露橋で16 ppm、堀留高区21 ppm、低区17.5 ppm、中部処理場19 ppmとなりほぼ20 ppm以下の処理水となつている。また、モディファイド法による津守では最高80 ppmを示し、処理水質の変動が激しい。

7-1-3 処理成績に対する考察

昭和36～38年の24時間連続試験成績より各処理場のBOD平均除去率を算出すれば表-3-(26)のようになる。

表-3-(26) 西日本主要都市下水処理場平均処理成績
(昭和36～38年、24時間連続試験成績より)

	流入水 BOD ppm	沈後水 BOD ppm	処理水 BOD ppm	沈殿池 除去率 %	全除去率 %
神戸市中部下水処理場	170	183	19		88.8
大阪市津守下水処理場	150	120	38	21	74.6
京都市鳥羽下水処理場	170	150	40	14	78.6
京都市吉祥院下水処理場	180	155	92	14	48.9
名古屋市堀留(高区)下水処理場	110	100	21	10	79.0
名古屋市堀留(低区)下水処理場	80	72	18	10	77.5
名古屋市露橋下水処理場	90	80	16	10	80.0

表の結果をみると、全BOD除去率は吉祥院を除いて75～89%の高い値を示しているが、平均処理水BODが20 ppm以下となつているのは堀留低区、高区、露橋および中部下水処理場であり、(堀留はほぼ20 ppmといえる。)鳥羽、吉祥院および津守はこの基準値に適合していない。このうち、中部処理場は沈後水BODが183 ppmで最も高いにもかかわらず良好な成績が得られているが、同処理場が3点均等注入のStep Aeration法であり、エアレーション時間が他の処理場に比べて長いうえ、汚泥返送率を高くとり、BOD負荷率が0.1～0.3平均0.2 Kg BOD/Kg SS./日という比較的低い負荷率で操作されているためと

みられる。堀留、露橋の操作条件をみると、流入下水のBODが100 ppm 前後で他の処理場に比して低いので BOD/SS 負荷が中部処理場に比してやや高い値(0.2~0.4, 平均0.3 Kg BOD/Kg SS./日)となつているが良好な処理水となつている。

鳥羽の場合は流入下水のBODが比較的高いうえ、BOD負荷も平均0.36 Kg BOD/Kg SS./日であり、他の処理場に比して操作条件がきびしいから処理水も悪化している。津守については Modified Aeration 法を採用しており、これは浄化成績をある程度犠牲にして、既設の処理設備を利用して処理量の増大を計っている簡便法であるからこの結果は当然といえよう。なお、同処理場では BOD/SS 負荷は 2.0 Kg BOD/Kg SS./日以上で操作されている。また吉祥院処理場の成績が他の処理場の成績に比べてよくない。これは同処理場に流入する下水には工場廃水が多く混合し、pH が著しく変動し、pHショックの影響を受けているためとみられる。参考までに昭和38年2月の連続試験時の pH値を図示すれば図-3-(47)のようになり、pHは3.0~12.0の範囲で大きく変動している。5-3で検討したように pHが7.0よりもずれていても pHの変動の少ない場合には馴致の結果処理成績の向上が期待できるが、このように pH変動の激しいところでは活性汚泥の反応が阻害せられ、浄化効率が低下する。結局、実施設の成績からみて、処理操作が適正であるならば、処理水の全BODを20 ppm 以下にすることは困難ではないということがわかる。

一方、流入下水水質と処理水質との時間的変動をみてみると図-3-(48)のようになる。これらの図はいずれも平均値からの倍率でもって時間的変動をあらわしている。図の結果より津守および鳥羽のように細長いエアレーションタンク的一端より流入する場合には流入水と処理水との水質変動に時間的なずれがあるが、同じような型がみられ、押し出し流れに近い流れとなつている。これに対し、ステツプ・エアレーション法を採っている中部処理場では水質変動が緩和された型となつている。

7-1-4 要 約

西日本各地の下水処理場流入および処理水のBOD 24時間成績を収録したが、その結果処理操作が正常であれば処理水全BOD₅を20 ppm 以下にすることは困難ではないことが認められた。また細長いタンク的一端より流入する場合には押し出し流れに近い状態、ステツプ・エアレーション法では完全混合に近い混合状態を示している。

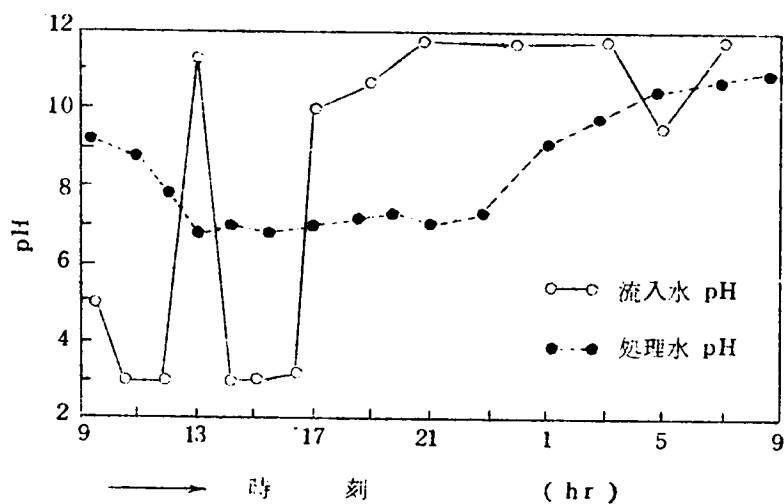


図-3-(47) 吉祥院処理場 pHの変動(昭38.2)

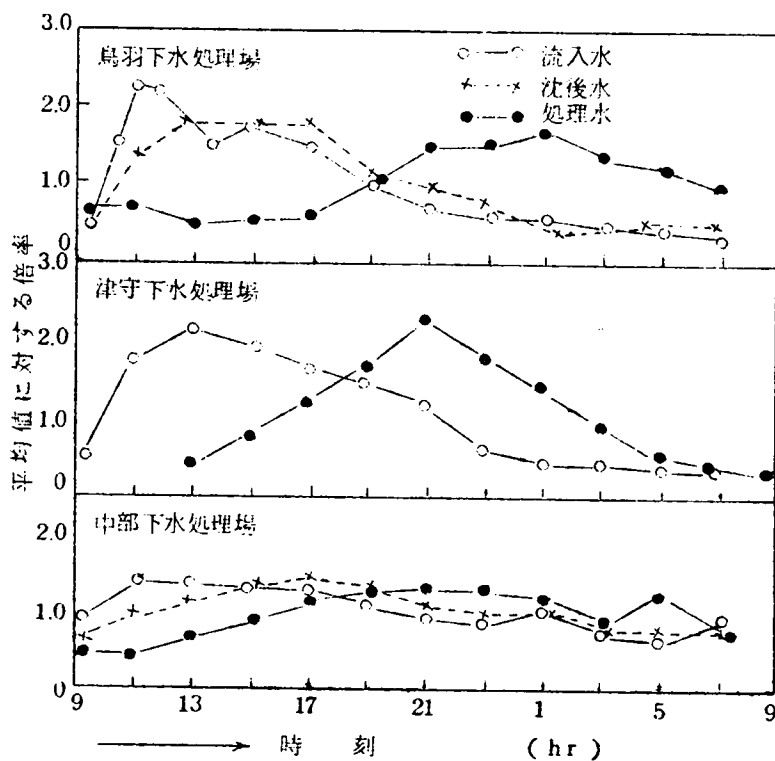


図-3-(48) 下水処理場流入、流出水の水質時間変動率(平均値よりの倍率)
(昭36~38)

7-2 活性汚泥法各法の比較および2, 3の設計, 運転管理示標に対する考察

7-2-1 概 説

活性汚泥法には標準活性汚泥を基準とし, ステップ・エアレーション法, モディファイド法, ハイレートハイローディング法, バイオソープション法, ドータルオキシレーション法などの種々の改良法がある。

これら改良諸法の特長や長所, 欠点あるいは実施例などについてはすでに多くの研究, 調査報告^{109), 110), 111), 112)} などがあるが, 何といたっても活性汚泥法そのものが非常に複雑な微生物反応に立脚しており, 凝集, 沈殿などの物理的な操作も加わるうえ, 処理すべき下水量や水質がたえず変化する非定常の場であるので, これらの諸法の特長, 欠点などを合理的に説明することは非常に困難である。しかしながら活性汚泥の各法がそれぞれの基準で設計され, 実際に処理が行なわれている現状において, 第6節までの基礎研究結果より現在, 活性汚泥各法の設計, 管理指針に対しある程度の批判, 検討を加えることは可能である。そこで7-2ではコンベルシヨナル法と比較した活性汚泥法各法の特長や効率について述べ, さらに2, 3の設計, 運転管理示標について半定量的な考察を行なつた。

7-2-2 活性汚泥法による下水浄化機構の要約

以下の説明をわかりやすくするため, 予備知識として現在までに明らかな活性汚泥法による下水浄化機構をまとめればつぎのとおりである。

(1) 溶解性有機物の除去速度

(A) 溶解性有機物の除去速度

$$-\frac{dc_1}{dt} = \frac{a_1 K_1 C S}{a_{01} (K_2 + C + K_3 C^2)} \quad \dots\dots\dots (3.48)$$

式-(3.48)に表-3-(20)の数値を代入すれば式-(3.92)のようになり, 流入下水の $S o l - BOD_5$ が150 ppm といどの標準的な活性汚泥法では $K_3 C^2$ は0~22.5となり, $K_2 + C (=250 \sim 1,150)$ に比して相当小さい。また $K_3 = 0$ となる有機物の種類も多い。実際には活性度 a_1 は反応過程によつて変化するが, その平均値を採り, $K_3 = 0$, $a_1 =$ 定数として $t = 0$, $C = C_0$ の境界条件で式-(3.48)を解けば式-(3.93)を得る。

$$-\frac{dc_1}{dt} = \frac{a_1 (0.07 \sim 0.80) C S}{a_{01} (100 \sim 1,000) + C + (0 \sim 0.0010) C^2} \quad \dots\dots\dots (3.92)$$

$$\frac{a_1 K_1 S}{a_{01}} t = K_2 \log e \frac{C_0}{C} + (C_0 - C) \quad \dots\dots\dots (3.93)$$

ここで C_0 : エアレーションタンク流入下水(返送汚泥との混合後)溶解性有機物濃度

C : エアレーションタンク流出水の溶解性有機物濃度

(B) 活性汚泥からの有機物溶出速度

$$\frac{dC_2}{dt} = K_4 \frac{b_1}{b_2} S \quad \dots\dots\dots (3.49)$$

K_4, b_0, b_1 などについては直接の実測資料がないが式-(3.55)における自己酸化の VSS の減少速度定数 K_4'' がおよそ 0.05/日以下であり、活性汚泥の成分組成 $C_5H_7NO_2$ より汚泥の酸素換算量 $1.412 \text{ gr } O_2 / \text{gr } SS$, として推定すると $K_4 \frac{b_1}{b_0}$ は $0.0706 / 24 \text{ hr} = 0.003 / \text{hr}$ 以下となる。

(C) 全溶解性有機物の除去速度

$$-\frac{dC}{dt} = -\frac{dC_1}{dt} + \frac{dC_2}{dt} = \frac{a_1 K_1 CS}{a_{01}(K_2 + C + K_3 C^2)} - K_4 \frac{b_1}{b_0} S \quad \dots (3.50)$$

式-(3.50)が全溶解性有機物除去速度の基本型となるが、 C の値の大きい高濃度では b_1 の値が小さくなり、第2項を無視小として式-(3.48)で近似することができる。また、 C の低くなる処理の後半では第2項は無視できず、逆に第一項は分母の C が K_2 に比して無視できる。そこでは式-(3.50)は式-(3.94)で近似でき、式-(3.94)を解き式-(3.95)を得る。

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{a_1 K_1}{a_{01} K_2} SC - K_4 \frac{b_1}{b_0} S \quad \dots\dots\dots (3.94)$$

$$C = C_0 - \frac{a_{01} b_1 K_2 K_4}{a_1 b_0 K_1} e^{-\frac{a_1 K S}{a_{01} K_2} t} + \frac{a_{01} b_1 K_2 K_4}{a_1 b_0 K_1} \quad \dots (3.95)$$

C_0 : $t=0$ における溶解性有機物濃度

式-(3.95)の第2項は活性汚泥法の処理限界を示すものでこの値だけは常に除去されずに残る。鳥羽下水処理場のパイロットプラント実験結果ではこの値は $sol-BOD_5$ 2~6 ppmであつた。

(2) 浮遊性下水有機物の除去

活性汚泥法における浮遊性有機物の除去は(A)エアレーションタンク流入下水浮遊物の活性汚泥との混合、吸着、凝集、それに続く活性汚泥混合液の沈降分離、および(B)活性汚泥自体の沈降分離、とに分けられ、主として物理的な反応である。

そこではエアレーションタンク流出水中の活性汚泥混合物(MLSS)の沈降性能が浮遊物の除去に大いに関係するが、その特性については5-5の研究や加藤の研究²²⁾があるだけであり、今後の研究課題である。

(3) 活性汚泥の増殖

いわゆる活性汚泥の増加は、(A)活性汚泥微生物体の増殖、(B)分解可能な有機物の増加、(C)分解不可能な有機、無機物の増加、とに分けられる。

(A)については、式-(3.96)が与えられ、 $-dc/dt$ を式-(3.97)で近似すると式-(3.98)が得られる。

$$\frac{dS}{dt} = -Y \frac{dc}{dt} - K_5 S \quad \dots\dots\dots (3.96)$$

$$-\frac{dc}{dt} \doteq \frac{a_1 k_1 S}{a_0 k_2} C, \quad C = C_0 e^{-\frac{a_1 k_1 S_0}{a_0 k_2} t} \quad \dots\dots\dots (3.97)$$

$$S - S_0 = S_0 \left(e \times p \left[\frac{y c_0}{s_0} (1 - e^{-\frac{a_1 k_1 S_0}{a_0 k_2} t}) - k_5 t \right] - 1 \right) \quad (3.98)$$

ここで K_5 : 活性汚泥(ss)の自己酸化による減少速度定数

Y : 消費された有機物の微生物体合成への転換率

S_0 : $t=0$ における活性汚泥微生物濃度

(B)については式-(3.99)が考えられ、式-(3.100)を得る。

$$-\frac{dS_d}{dt} = K_6 S_d S \quad \dots\dots\dots (3.99)$$

$$S_d = S_{d0} e^{-K_6 S t} \quad \dots\dots\dots (3.100)$$

ここで S_d : 分解可能な浮遊物濃度(七時間後)

S_{d0} : $t=0$ における分解可能な浮遊物濃度

K_6 : 浮遊物の分解速度定数

(C)については流入量だけが增加する。

(4) 酸素吸収速度

$$\frac{dO}{dt} = \frac{dO_1}{dt} + \frac{dO_2}{dt} + \frac{dO_3}{dt} = \frac{a_2 k'_1 c S}{a_{02}(k'_2 + c + k'_3 c^2)} + K'_4 L S + K'_5 C' \frac{a_3}{a_{03}} S \dots (3.62)$$

式-(3.62)に表-3-(20)の数値を代入すれば式-(3.101)となり第3項は無視小となる。さらに、第1項を一次反応式と考えれば式-(3.102)となり、式-(3.102)より式-(3.103)を得る。

$$\frac{dO}{dt} = \frac{a_2}{a_{02}} \left[\frac{(0.003 \sim 0.067) C S}{(25 \sim 160) + C + (0 \sim 0.0010) C^2} \right] + (0.03) (0.1 \sim 14) S + (0.00003 \sim 0.00007) C' \frac{a_3}{a_{03}} S \dots (3.101)$$

$$\frac{dO}{dt} = \frac{a_2}{a_{02}} \left[\frac{k'_1 c S}{k'_2} \right] + k'_4 L S \dots (3.102)$$

$$O_t = \frac{a_2 k'_1 S}{a_{02} k'_2} C_0 \left(1 - e^{-\frac{a_1 k'_1 S}{a_{01} k'_2} t} \right) + L_0 S (1 - e^{-k'_4 t}) \dots (3.103)$$

ここで O_t : 0～t時間の間に吸収された酸素量

(5) エアレーションタンクの混合状態

押し出し流れと完全混合とその中間の状態を考える。

(6) ショック負荷に対する抵抗性

汚泥濃度が高くなるほど、完全混合に近づくほど抵抗性は大きくなる。

7-2-3 活性汚泥各法の特長、効率比較

コンベンショナル法(標準法)はBOD/SS負荷0.2～0.4/日、エアレーション時間4～8時間、MLSS濃度1,500～2,500 ppm、返送汚泥量流入下水の20～30%、空気量流入下水量の3～7倍という活性汚泥法の標準操作法であるが、より経済的で合理的な設計、操作管理の型式が考えられるようになり、各種の改良法が実用化されてきた。すなわち、モディファイド・エアレーション、ハイレート・ハイローディング法、バイオソープション法、トータルオキシデーション法などがそれである。これらの改良諸法は本質的にはコンベンショナル法と変わりがないがそれぞれ特長ある設計、操作条件が示されている。そこで7-2-2に要約した下水浄化機構を基礎にして、これら改良諸法のコンベンショナル法に対する理論的な浄化効率の比較を行なった。

その結果を表-3-(27)にまとめる。

表-3-(27) 活性汚泥法各変法の理論的効率比較(標準活性汚泥法を基準にして)

各変法 項 目	モディファイド・エアレーション法	ハイレート・ハイローディング法	バイオソープション法	トータルオキシデーション法	ステップ・エアレーション法
操 作 条 件	BOD/SS負荷, 1.5~3.0/日 エアレーション時間, 1.5~3.0hr MLSS, 1000ppm程度 返送汚泥 5~15%	BOD/SS負荷, 0.2~0.4/日 エアレーション時間, 1.5~3.0hr MLSS, 4000ppm以上 返送汚泥 40~80%	混和そう: MLSS, 2000~5000ppm エアレーション時間, 0.5~1.0hr 汚泥ばつ気そう: MLSS, 5000~10,000ppm エアレーション時間, 2.0~6.0hr	BOD/SS負荷, 0.02~0.1/日 エアレーション時間, 16~24hr MLSS, 4,000ppm以上 返送汚泥 100%	BOD/SS負荷, 0.2~0.4/日 エアレーション時間, 2.5~4.0hr 下水注入, 3~4点分割注入 返送汚泥 20~30%
溶解性有機物の除去 式-(3.93), (3.95)	S→小, t→小, したがって $C_M > C_C$	S→大, t→小, 結局S×tは 変わらず $C_H \div C_C$	S→大, a_1 →大とすることにより, t→小としても $C_B \div C_C$ となる	S→大, t→大 ただし a_1 →小, したがって C_T は活性汚泥法の処理 限界に近い。僅かに $C_T < C_C$	6-2, 表-3-(25)で検討した ように $C_S \div C_C$ となる
浮遊性有機物の除去	S, tによつてあまり影響されない したがって $C'_M \div C'_C$	同 左 $C'_H \div C'_C$	同 左 $C'_B \div C'_C$	tが長くなり汚泥が溶体する傾向に あるのでやや $C'_T > C'_C$	S tによつてあまり影響されない $C'_S \div C'_C$
活性汚泥の増加 式-(3.98)	t→小となるが, S_0 →小となるので 全体として $\Delta S_M > \Delta S_C$	t→小となるが, S_0 →大となり 全体として $\Delta S_H \div \Delta S_C$	汚泥ばつ気そうでt→大, S→大 となるので全体として僅かに $\Delta S_B < \Delta S_C$ となる	tが非常に大きく, K_d tの項が大 きくなるので, 全体として $\Delta S_T < \Delta S_C$	汚泥の増加に関しては $\Delta S_S \div \Delta S_C$ とみられる
酸素吸収量 式-(3.103)	S→小, t→小, したがって $O_M < O_C$	t→小となるが, S→大となり 全体として $O_H > O_C$	汚泥ばつ気そうで t→大, S→大 となるので $L_0 S(1-e^{-K_d t})$ が大 となり, 全体として $O_B > O_C$	t→大, S→大であるので $L_0 S(1-e^{-K_d t})$ が大となり, 全体として $O_T > O_C$	酸素吸収に関しては $O_S \div O_C$ とみられる
混 合 状 態	エアレーションタンクが細長い場合 には押し出し流れに近い	エアレーションタンクの形状により 完全混合, 押し出し流れ, いずれに もなる	混和そうは完全混合型となる	エアレーションタンクは完全混合型 となる	エアレーションタンクは完全混合型 の変型とみられる
シ ョ ッ ク 負 荷	S→小, 押し出し流れと考えると, ショック負荷に弱い	S→大, したがって ショック負荷に強い	同 左	同 左	一応完全混合型とみて ショック負荷に強い
特 長	溶解性有機物の除去効率は低下する が, 多量の下水を処理することがで きる簡便法	Sを増大させることにより, 処理効 率を落すことなく, tを短かくとる。 すなわち, エアレーションタンクを 短縮することができる	S, a_1 を増大させることにより, 処 理効率を落すことなく, 混和そうの tを短縮させることができる。しか し汚泥ばつ気そうを必要とするので 全体としての装置の効率は変わらない	S→大, tを非常に大きくとること により, $S_0 e^{-K_d t}$ を大きくして 汚泥の増殖をおさえ, 汚泥の処分を も兼ねる。そのため, C, C' の除去 だけからみれば能率が悪い	下水を分割注入することにより, 処 理効率を落すことなく, 混合を完全 混合型に近づけ, 処理水質の変動, ショック負荷の変動を緩和させる

記 号 C_C : コンベンショナル法溶解性有機物濃度
 C'_C : " 浮遊性 " "
 S_C : " 活性汚泥濃度
 O_C : " 酸素吸収量
 ΔS_C : " 汚泥増殖量

$C_M, C'_M, S_M, O_M, \Delta S_C$: モディファイド
 エアレーション法における各濃度, 量
 $C_H, C'_H, S_H, O_H, \Delta S_H$: ハイレートハイ
 ローディング法における各濃度, 量

$C_B, C'_B, S_B, O_B, \Delta S_B$: バイオソープシ
 ョン法における各濃度, 量
 $C_T, C'_T, S_T, O_T, \Delta S_T$: トータルオキシ
 デーション法における各濃度, 量

$C_S, C'_S, S_S, O_S, \Delta S_S$: ステップエアレ
 ーション法における各濃度, 量

モディファイドエアレーション法は比較的有機物濃度の高いところで行なう方法であるので汚泥単位量当りの基質除去速度は大きくなるが、それだけ汚泥の増殖率も高く、エアレーション時間が短かいので高度の浄化は期待できない。限られた施設で大量の下水を処理する中級処理法である。

ハイレート、ハイローディング法はMLSSを高くすることによりBOD/SS負荷を変えことなく、エアレーション時間を短縮する高能率処理法である。著者が関係した京都市鳥羽下水処理場に設置したプラント実験結果ではコンベンショナル法と同程度の成績が期待できた。しかしながら返送汚泥濃度を高め、浄化効率を高めるためにはエアレーションタンク単位容量あたりの空気供給率を増すことと最終沈殿池の沈殿効率を高めることが必須条件である。

バイオソープション法は短時間に高度の浄化成績が期待できるが、当然汚泥ばつ氣そを必要とするのでその設備を考えると全体として処理装置の設備費はあまり低下しない。

トータルオキシデーション法は下水浄化と汚泥処分とを兼ねそなえた処理装置であり、処理量の割にエアレーションタンクの容量が標準法の4～6倍に増加するが操作が簡単であり完全混合方式をとっているので水質変動を緩和する作用も大きく、小規模下水処理には好適である。

ステップ、エアレーション法は大容量の下水処理において処理水質の変動、ショック負荷の変動を緩和させる方法と考えられる。

7-2-4 2.3の活性汚泥法の設計、運転管理示標に対する考察

(1) BOD/SS 負荷

エアレーションタンク単位汚泥量当り、1日に加えられるBOD総量をあらわしたものであるが、それはつぎのような特長をもっている。

A) 特 長

①汚泥単位量当り1日に加えられるBOD量をあらわしており、水質変動に対しては平均値的な意味をもっている。

②1-2-4で論じたようにBODと遊離エネルギーとは比例関係にあることから、BOD/SS負荷が等しいということは単位汚泥、単位時間あたりに加えられるエネルギー的にみた栄養物量が等しいことを意味している。

しかしながら、浄化のメカニズムからみればBOD/負荷に対し、つぎのことを考慮に入れておかねばならない。

B) BOD/SS 負荷に対する考慮

①活性汚泥による基質代謝からみれば、BOD-SS 負荷は $(SOI-BOD)/SS$ 負荷と $(SS-BOD)/SS$ 負荷とに分けて考えることが合理的である。この場合 $(SOI-BOD)/SS$ 負荷が生物酸化の重要な示標となる。 $(SS-BOD)/SS$ 負荷は Sludge Age と同様活性汚泥の代謝からみれば大した意味をもたない。

②さらに $(SOI-BOD)/SS$ 負荷は活性度を加えた $(SOI-BOD)/(a_1 \times SS)$ 負荷を考えるのがより合理的である。ここで a_1 はその $SOI-BOD$ 物質に対する汚泥の BOD 除去活性度であり、この示標は汚泥の基質除去能力に対し、実際に加えられる基質の割合を示している。

③すなわち BOD/SS 負荷、 $(SOI-BOD)/SS$ 負荷、あるいは $(SOI-BOD)/(a_1 \times SS)$ 負荷が同じであつても Loading Velocity すなわち、除去 BOD/SS.日、あるいは除去 $(SOI-BOD)/SS$.日や除去 $(SOI-BOD)/(a_1 \times SS)$.日などが同じであるとは限らない。

④それはつぎのようにして説明される。

$$(SOI-BOD)/SS \text{ 負荷} = A = \frac{C_0 Q}{V S} = \frac{C_0}{S T} \quad \dots\dots\dots (3.104)$$

式-(3.50)の溶解性 BOD 物質の除去速度式を簡略化して高濃度のとき零次反応式 低濃度のとき一次反応式とすると T 時間後の BOD 濃度 C はつぎのようにあらわされる。

零次反応の場合

$$C = C_0 - \frac{a_1 k_1 S}{a_{01}} T \quad \dots\dots\dots (3.105)$$

一次反応の場合

$$C = C_0 \left(1 - e^{-\frac{a_1 k_1 S}{a_{01} k_2} T} \right) \quad \dots\dots\dots (3.106)$$

ここで V : エアレーションタンク容量

Q : 流入下水量

T : 公称滞留時間

C_0 : 流入水 BOD 濃度

したがつて Loading Velocity B は式-(3.107)、または(3.108)であらわされる。

$$B = \frac{(C_0 - C) Q}{S V} = \frac{a_1 k_1 S T}{a_{01} S T} = \frac{a_1 k_1}{a_{01}} \quad (3.107)$$

または

$$B = \frac{(C_0 - C)Q}{SV} = \frac{C_0 e^{-\frac{a_1 k_1 S}{a_0! k_2} T}}{S T} = A e^{-\frac{a_1 k_1 C_0}{a_0! k_2 A}} \quad (3.108)$$

これらはタンク内の混合が押し出し流れとしたときの簡単な場合の計算であるが、式-(3.107)、(3.108)から単位汚泥、単位時間あたりのBOD除去量は(SOI-BOD)/SS負荷(=A)のみならず、反応が零次反応の場合には活性度 a_1 、BOD構成物質の種類(K_1 、 K_2 に関係)によつて変わり、反応が一次反応の場合にはさらに基質濃度 C_0 によつても変わることがわかる。

⑤それゆえ、BOD/SS負荷は必ずしも合理的な示標とはいえない。(SOI-BOD)/SS負荷、さらに(SOI-BOD)/($a_1 \times SS$)負荷を考えることによりより合理的な示標となる。

(2) 下水基質の酸化に必要な空気量

微生物作用のため実際消費される酸素量は式-(3.62)を基本式として求めることができる。しかしながら流入下水の基質の種類、濃度の変化、エアレーションタンクの混合状態、活性汚泥量とその活性度の変化などにより、エアレーションタンクの位置や時間などによつて酸素吸収速度が変化するので、実際問題として酸素吸収量を正確に把握することは困難である。

エアレーションタンク全体をみた場合、消費酸素量は除去BOD量より求めることができる。

すなわち、式-(3.109)の関係が成立する。

$$\text{除去TOD} = J \times \text{除去BOD}_5 > \text{必要O}_2 \text{量} \geq H \times \text{除去TOD} = H \times J \times \text{除去BOD}_5 \quad \dots\dots\dots (3.109)$$

ここで J : TODとBOD₅との比率(1.0~3.0 通常1.5程度)

H : 除去BODのうち酸化分解に使用される割合(通常0.5程度)

式-(3.109)の右辺は除去された基質が汚泥に合成される部分も含めて完全酸化される場合であり、左辺は基質の直接分解に必要な酸素量である。実際必要な空気量は除去BOD量の0.6~1.0倍程度である。

必要空気供給量または空気供給速度は微生物酸化に必要な空気量を目標として、エア

レーション装置の K_{La} と吹込み空気量との関係から計算できるが、さきに述べたように酸化に必要な空気量は場所や時間によつて刻々に変化するので正確に把握することは困難である。そこで必要な供給酸素量を決定するうえでの実用的な重要な示標はタンク内の溶存酸素濃度ということになる。酸化をスムーズに行なうためには溶存酸素を常にある値以上保つことが必要であり、そのためにDO濃度を測定し、その結果に基づいて空気供給速度をコントロールすることが最も合理的である。すなわち、DOを示標とした供給空気量の制御が望ましい。

(3) SVI, SDI

汚泥の沈降性能を知り、汚泥返送管理を行なううえでの非常に重要な示標であるが、同一活性汚泥では汚泥濃度に関係なくSVIやSDIが一定であるという場合にはこの示標の価値は大きい。この点について著者はまだ検討不足であるが、この問題は活性汚泥の操作管理において、SVIに大きい影響を与える因子の究明とともに汚泥管理、浮遊物の除去という面における今後の研究課題である。

(4) その他の示標

その他BODそう負荷や汚泥令(Sludge Age)などがあるが、これらは理論的な意味にとほしい。BODそう負荷は、 BOD/SS 負荷がある範囲で定まり、MLSS濃度もまた定められると、必然的に定まる値である。したがつて BOD/SS 負荷や $(S_0 - BOD)/(a_1 \times SS)$ 負荷、あるいはMLSS濃度やエアレーション時間などを根拠にしてBODそう負荷を決定することが必要である。Sludge Ageは浮遊物質の活性汚泥による代謝を主体に考えた示標であり、エアレーションタンクの主反応とはならないと考える。

7-2-5 要 約

- (1) コンベンショナル法を基準として活性汚泥各法の比較を行なつたが、溶解性基質の除去効率上、汚泥濃度とエアレーション時間とがほぼ等価にあることから、汚泥濃度を高くして、エアレーション時間を短縮するハイレートハイローディング法は比較的有利な処理法と考えられる。ただしタンク単位体積あたりの空気供給量の増加や最終沈殿池の機能向上に十分考慮を払わねばならない。
- (2) ステップ・エアレーション法はショック負荷や処理水質の安定化という意味で利点をもつ。
- (3) トータルオキシデーション法は汚泥の処分をも含む点で維持管理が容易であり、水質

変動を緩和させる作用が強いので小規模の下水処理に適する。

- (4) BOD/SS 負荷は示標としての価値は大きいが十分とはいえない。(SOI-BOD)/SS 負荷や活性度を導入した(SOI-BOD)/(a₁×SS) 負荷などを考えると除去BOD量との関係がより明らかとなる。
- (5) 微生物の要求する空気量は式-(3.62)や除去BOD量より計算できるが、常に非定常状態にある酸素消費に対して、溶存酸素濃度を示標として空気供給率を制御することが望ましい。

7-3 上水処理を対象にした下水3次処理の検討

7-3-1 活性汚泥法処理の限界と上水の要求水質

下水高級処理の要望水質はpH 6.4～8.0, BOD 20 ppm 以下, アルブミノイド性窒素 2 ppm 以下, 浮遊物 100 ppm 以下(下水道施行令では 70 ppm 以下)となつているがこれらの基準値は活性汚泥法処理が正常に行なわれている限り、ほぼ期待し得る数値であることは全国の処理成績¹¹³⁾をみても明らかである。しかしながら活性汚泥法が正常に操作されていても100%の浄化成績を得ることはできない。すなわち、窒素の除去に高い浄化率が期待できないことや、浮遊物の除去を完全にしても式-(3.95)に示すように2～6 ppm 程度のSOI-BODが除去されずに残る。

これらは活性汚泥法の処理の限界であり、活性汚泥法の機能上の問題に帰す。そうしてたとえ高級処理の基準値が守られていても放流河川の汚濁が完全に防げるわけではない。処理水を工業用水や上水として再利用する場合には処理水より遙かに高度の水質が要求される。表-3-(28)に下水処理成績の平均値(昭和38年度6大都市精密検査¹¹³⁾)と上水の要求する水質基準値との比較を示す。

この結果、下水処理水を上水に再利用するために問題となる水質項目は①濁度、色度(下水では透視度で示されているから直接比較できないが遙かに高い値を示す。) ②蒸発残留物、熱灼減量、浮遊物、③BOD、COD、④総窒素、アンモニア性窒素、アルブミノイド性窒素、亜硝酸性窒素、⑤塩素イオン、硫化物、⑥一般細菌数、大腸菌数、MPN、⑦重金属、有害物質のほとんど各項目におよんでいる。

表-3-(28) 活性汚泥法処理成績と上水の要求水質(水質基準)との比較

水 質 項 目	流入下水 米 ppm	下水処理水 米 ppm	除 去 率 % ()は増加率	上水の要求水質 ppm
濁 度	(133)米*	(23)米*	82.7	2.0以下
透 視 度(㎝)	3.2	18.5	(513)	
色 度				5.0以下
P H (指数)	7.2	7.0		5.8~5.6
蒸 発 残 留 物	1011	800	20.9	500以下
熱 灼 減 量	331	230	39.6	
浮 遊 物 質	298	32	89.3	
B O D	185	18.1	90.3	
C O D	136	22.3	83.6	2.5米*
過マンガン酸カリ消費量	537 米*	88.1 米*	83.6	10以下
総 窒 素	52.7	25.7	51.2	
アンモニア性窒素	21.5	13.0	39.5	NO ₂ -Nを 同時含まず
アルブミノイド性窒素	12.3	3.6	70.7	
亜硝酸性窒素	0.15	0.17	(113)	NH ₃ -Nを 同時含まず
硝酸性窒素	0.23	1.0	(438)	10以下
有機性窒素	34.6	12.9	62.7	
塩 素 イ オ ン	234	316	(135)	200以下
硫 化 物 (H ₂ S)	23.1	5.3	77.1	
油 類	17.1	4.0	76.6	
一般細菌数(mℓ)	169×10 ⁴	35×10 ⁴	79.3	100以下
M P N (100mℓ)	204×10 ³	21.5×10 ³	89.2	0
重金属, 有害物質				許容量以下

米 昭和38年度6大都市精密試験平均値(昭和38年度公共下水道統計より)

米* 換算値

7-3-2 現在の下水処理方式で除去される範囲と下水3次処理の対象水質項目

凝集沈殿→急速ろ過、塩素滅菌、あるいは緩速ろ過→塩素滅菌などの浄水操作は主として原水中の濁度、浮遊物の除去および細菌類の滅菌を対象にしたものであるから、浮遊物に由来する水質項目を除いて他はあまり除去を期待できない。

参考として上水原水として汚濁の限界に達したとみられる大阪市柴島浄水場の水質成績(昭和38年度)¹¹⁴⁾と比較的清澄とみられる京都市松ヶ崎、蹴上浄水場の水質成績(昭和37年度)¹¹⁵⁾とを比較すれば表-3-(29)のようになる。

すなわち、現在の下水浄化方式で100%に近い除去率が期待できるのは、濁度、亜硝酸性窒素、一般細菌数、大腸菌群、などであつて、50%以上の除去が期待できるのは色度、アンモニア性窒素、過マンガン酸カリ消費量などとなつている。一方ほとんど除去されないものあるいは逆に増加を示しているものは塩素イオン、硝酸性窒素($\text{NH}_3\text{-N}$ からの補給があるためと考えられる)、蒸発残留物、硬度、硫酸イオンなどである。

下水処理水と上水原水とでは含有する汚濁物質の濃度も異なり、それが溶解性物質と浮遊性物質との比率も異なるので表-3-(28)の除去率がそのまま下水処理水に適用できないが参考資料となる。近藤はBOD 4~6 ppm 大腸菌群2,500(100ml)一般細菌数100,000(ml)が上水処理の限界だとしている。¹¹⁶⁾ 表-3-(27)と(28)との関係から下水第3次処理の処理対象水質項目は一応つぎのように考えられる。

(1) 濁度、色度、その他の水質項目に含まれる浮遊性物質の除去

(2) 溶解性物質の除去

① BODやCOD源となる溶解性の有機物の除去

② 総窒素、アンモニア性窒素などの溶解性窒素化合物の除去

③ 塩素イオンや硫酸イオンあるいは硬度成分などの溶解性無機物の除去

④ 微量金属イオンなどの有害物質の除去

⑤ 細菌類の除去

表-3-(29) 浄水場処理成績

水質試験項目 (ppm)	急速ろ過方式			緩速ろ過方式		
	原水	配水	除去率%	原水	配水	除去率%
濁度	319	0.0	100	319	0.0	100
色度	32.4	2.1	93.5	32.4	1.9	94.1
塩素イオン	10.4	16.5	(159)	10.4	13.9	(134)
硝酸性窒素	0.15	0.23	(160)	0.15	0.40	(267)
亜硝酸性窒素	0.02	0.00	100	0.02	0.00	100
アンモニア性窒素	0.69	0.095	86.2	0.69	0.033	95.2
アルミノイド性窒素	0.47	0.105	77.7	0.47	0.081	82.8
B O D	7.4			7.4		
過マンガン酸カリ消費量	13.1	3.61	72.4	13.1	2.29	82.5
蒸発残留物	117	103	12.0	117	96.8	17.2
一般細菌数 (ml)	180,000	1	100	180,000	1	100
M P N (100ml)	440,000	0	100	440,000	0	100
濁度	7.0	0.2	97.1	6.4	0.1	98.4
色度	8.5	0.2	97.6	7.0	0.1	98.6
塩素イオン	5.5	6.8	(124)	5.6	6.5	(116)
硝酸性窒素	0.05	0.03	40.0	0.05	0.10	40
亜硝酸性窒素	0.002	0.000	100	0.002	0.000	100
アンモニア性窒素	0.04	0.00	100	0.04	0.00	100
硫酸イオン	10	6	40.0	7	5	28.6
硬度	27	29	(108)	29	29	0
過マンガン酸カリ消費量	5.5	2.2	60.0	5.0	2.2	56.0
蒸発残留物	58	48	20.8	48	41	17.0
一般細菌数	10,000	1	100	15,000	3	100
M P N	1,000	0	100	340	0	100

米 昭和38年度平均 米米 昭和37年度平均

() は増加率

7-3-3 各水質項目別にみた処理法の検討

7-3-2 で示した第3次処理の処理対象水質項目別に考えられる処理法を示せばつぎのようになる。

(1) 濁度成分、その他の浮遊物質の除去

方法：凝集沈殿、急速ろ過、または単独ろ過

最終沈殿池を経た処理水中の浮遊物は普通沈殿では沈降し難いので、凝集沈殿やろ過などが望ましい。すでに東京都において工業用水への利用を目的とした処理例¹¹⁷⁾があり、活性汚泥法が正常に操作されている場合には急速ろ過だけで47.5～75%の濁度除去の効果をあげている。¹¹⁸⁾

また京都市島羽下水処理場で著者らが行なつたろ過実験では粒径0.9～1.4mm、砂層厚20cm、ろ過速度165m/日において90%以上、ろ過速度340m/日において80%台の浮遊物除去率を得た。

凝集剤を用いる場合には硫酸バンドや硫酸第1鉄や塩化第2鉄などが用いられる。この場合、有効径0.69mm、砂層70cm、ろ過速度40～70m/日、硫酸バンド21～90ppmの条件で45～73%の濁度除去率が得られている。

以上、実施例や実験例においては100%の浮遊物の除去は達成されていないが、凝集やろ過法に改良を加えることにより浮遊物を完全に除去することはそれほど困難な問題ではない。しかしながら下水フロックのような有機質フロックはろ過性(filtrability)が悪いので閉塞を起こしやすいことを留意しておかねばならない。¹²⁰⁾

(2) 溶解性物質の除去

方法：化学酸化剤、吸着剤、イオン交換剤、光合成微生物の利用、蒸発法、冷凍法
溶解性物質は①の凝集沈殿、ろ過の処理によつてある程度除去されるが、あまり期待できない。上記の方法の適当な組み合わせが必要である。

① BODやCOD源となる溶解性有機物の除去

(A) 化学酸化

オゾン酸化および塩素酸化が考えられる。しかしながらアンモニアなどの窒素を多量含む下水ではオゾンが遙かに効果的である。オゾンによるCOD除去率は50～70%が見込まれる。¹²¹⁾

(B) 酸化池

通常考えられている好気性酸化池はBOD150ppmから20ppm程度に落す

ことを目標としているが10 ppm 前後の SOI-BOD や NH_3-N の除去を対象にする酸化池は津田の分類¹²²⁾による、多栄養型に属し、80%程度の浄化率を得るためにはやはり、20日前後の滞留時間を必要とする。

(C) 吸着剤、活性炭

活性炭は溶解性のBOD物質や窒素化合物の吸着除去にも顕著な効果があるが、吸着剤の再活性化に高度の技術や経費を要するのでその点にやや難点がある。

②総窒素、アンモニア性窒素などの溶解性窒素化合物の除去

(A) 酸化池

下水処理中の総窒素の約50%、溶解性窒素の大部分は NH_3-N であるが洞沢の式¹²³⁾によれば20日滞留で25 ppmの窒素を5 ppmにまで除去することができる。

(B) 化学酸化

アンモニア性窒素の酸化にはあまり効果が期待できない。

(C) イオン交換剤

NH_4^+ 、 NO_3^- のみならず他のイオンも除去される。

③塩素イオンや硫酸イオンあるいは硬度成分などの溶解性無機物の除去

イオン性のものはイオン交換剤による。非イオン性のものは酸化、還元あるいは蒸発法などによる。

④微量の重金属イオンなどの有害物質の除去

イオン交換剤による。

⑤細菌類の除去

塩素、オゾン殺菌があるが、 NH_3-N の多い下水処理水ではオゾンが遙かに効果的である。しかしながらアンモニアを除くためには塩素によるBP₂処理がよい。いずれにせよ、両酸化剤の使用によつて100%の殺菌は期待し得る。

7-3-4 考えられる3次処理の方式

7-3-3で検討した各水質項目別の処理法を組合せて考えられる3次処理のフローシートを図-3-(49)に示す。

図において、 NH_3-N などの窒素の除去には酸化池以外に有効な方法が見当たらないので酸化池を設けることにした。用地面積の関係から酸化池を地上に設け、その下に以下の施設を地下化することも考えられる。

図-3-(49) 上水の要求水質を目標とした下水の3次処理法、フローシート



目的	<ul style="list-style-type: none"> $\text{NH}_3\text{-N}$ などの窒素、BODの除去 	COD, 色度, 濁度の除去	凝集浮遊物の完全除去	溶解性無機塩類の一部除去	細菌類の完全除去
方法	緑藻類の利用	O_3 酸化 活性炭 硫酸バンド	急速砂ろ過 (上向流式)	混床イオン交換樹脂	O_3 または Cl_2 殺菌

CODや色度除去のための酸化剤としては O_3 を用いることにした。 O_3 発生器は最近急速の進歩をとげており、 O_3 を含んだ空気の工業濃度は空気 1 m^3 当り、 3 gr から 20 gr に向上し、長い間高価な酸化剤と考えられてきた O_3 はいまでは経済的な酸化剤のうちに数えられている。¹²⁴⁾したがって殺菌処理においても O_3 は有望となってくる。

また、フローシートにおいて一部分の水のみをイオン交換処理にかけるとしたのは上水処理において完全なイオン性物質の除去はむしろ有害であり、塩素イオンや蒸発残留物を一部残すためである。

7-3-5 要 約

下水処理水を上水の要求水質にまで浄化するには、処理水中に含まれている少量のBOD、COD物質、 NH_3 などの窒素化合物、 Cl^- などの無機塩類、細菌類などの除去が必要である。このためには $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去のための酸化池、COD物質除去のための O_3 処理、浮遊物除去のための凝集沈殿、急速ろ過、細菌除去のための O_3 や Cl_2 殺菌および一部の無機塩類除去のための部分的なイオン交換処理などが必要である。これらの処理法について検討し、処理方式のフローシートを示した。具体的な実施にあたっては詳しい実験的検証が必要である。

第 3 編 の 総 括

第 3 編は都市下水を中心とした有機性廢水の微生物施設処理の代表的な処理法である活性汚泥法を研究対象にとりあげ、同法の中心的機能を有するエアレーションタンク内の活性汚泥反応について基礎的研究を行なつたものである。

工学的な見地からしてエアレーションタンクの設計、操作管理の指針を樹立し、与えられた汚水量、汚水水質に対して、処理効率、処理水質を予測するためにはまず、活性汚泥の微生物反応を正しく理解しなければならない。この場合とくに重要なのは活性汚泥による下水基質の消費、代謝速度を知ることであり、それに関連して汚泥の増殖速度、増殖量を知ることまた重要である。そうして研究の焦点は微生物反応の速度論的研究に向けられるべきである。そうしてその成果を実際の流れ系の処理施設に適用する場合において装置の混合特性と結びつけて考えることが必要である。

活性汚泥の微生物反応は処理の対象となる下水有機物とそれを食物とする活性汚泥微生物および酸素との反応から成り立っている。したがつてこれら相互間の反応を総括して把握するためには、まず下水有機物群や活性汚泥微生物群を 1 つにまとめた示標を確立することが必要である。すなわち汚水処理の対象となる有機物の種類は千差万別であり、これに働きかける微生物もまたおかれた環境によつて刻々変化する。これに加えて汚水処理で取りあつかり環境条件は経済的にコントロールすることが難かしく、多くは自然条件にまかされている。したがつて汚水処理の微生物反応は、処理すべき有機物群、それに働きかける微生物集団、環境条件などが常に動的な変動のなかでそれらの相互関係をとらえていかねばならないという性格をもっており、これは非常に複雑な反応に属する。こうした汚水微生物反応の本質を把握しながら、しかもできるだけ簡略化して工学的な立場から微生物反応の kinetics を考えるには、上述のようにまずそれぞれ反応関係物質の示標を確立することが必要である。

このような目的で第 5 章では活性汚泥法微生物反応に関する基礎的研究(その I)として、処理すべき汚水有機物の示標の研究と活性微生物集団の基質除去や代謝能力を評価する示標としての活性度の研究およびその活性度変化の一部実態の把握などについて論じた。

つぎに第 6 章では第 5 章の研究で検討した下水基質の示標と活性汚泥の示標として確立した活性度を用いて、下水中の溶解性有機物の除去速度式、あるいは基質代謝速度式を導き、つづいてこれらの微生物反応速度が温度や PH、あるいは基質の種類などによつてどのように変化

するかを活性度の変化を示標として検討した。つづいて第7章では流通系における活性汚泥法下水浄化反応に関する研究として、エアレーションタンクの混合モデルについて考え、簡単な場合につきエアレーションタンクの微生物反応と混合状態との組み合わせを考え、流入水質と処理水質との関係を計算する理論式を誘導し、2.3の計算例を示した。

最後に実施施設における下水浄化機能に関する検討を行ない、活性汚泥各法比較検討や処理成績について触れ、最後に活性汚泥法処理水の第3次処理について言及した。つぎに第3編各章各節の研究成果ならびに内容を要約するとつぎのようである。

第5章第1節では複雑な汚濁性有機物をまとめた示標としてのBODの意義を再検討するため、まず、汚水を構成している有機物の種類を文献を中心として検討を行ない、その結果に基づいてそれらの有機物を用いてBOD-時間の関係を測定した。そうして汚濁度の示標としてBODが意義をもつこと、また5日間BODが実際の示標として価値あることなどを再確認した。一方BOD₅を下水微生物反応における基質の示標とした場合について検討を行ない、浄化機構からみてBODを溶解性と浮遊物性とに分けて考えること、BOD構成有機物が異なればBOD₅値が同じであつてもBOD₅除去速度が異なること、BOD構成有機物の種類が異なつてもBOD₅が同じであれば反応エネルギー的にみて同じ栄養価を有すること、などを確認した。その結果、基質の種類をも規定したうえでBOD₅を微生物反応における基質の示標として用いるのが現状では最も望ましいという結論に達した。

第2節では活性汚泥の下水浄化能力を評価する示標を確立するために、まず浄化能力の示標を4つに分類し、そのうち溶解性基質(BOD₅であらわす)除去能力(基質除去活性度)およびその代謝能力(基質代謝(呼吸)活性度)を評価する示標を確立した。すなわち、それぞれの汚水基質に対する基質(BOD)除去および代謝活性度はそれぞれ活性汚泥1g、1時間あたりの、その基質よりなるBOD₅の除去mg、および実質酸素吸収量(自家呼吸量を引いたもの)mgであらわした。ここで問題となるのは活性度の測定条件であり、活性汚泥の微生物反応の性格を十分に検討したうえで、PH 7.0、温度20°C、基質濃度BOD₅約1,000~1,500 ppm、汚泥濃度約1,000 ppmの基準条件を設定した。第2節の研究はこの測定基準条件の検討に多くのページをさいた。

第3節では第2節で確立した測定法に基づき、種々の汚泥の活性度を測定した結果や活性度と他の活性度表示示標との関係、あるいは活性汚泥による下水浄化の過程における活性度の変化について述べた。その結果、汚泥の活性度は基質の種類や汚泥の培養状態などによつて大きく変わることが認められた。

種々の基質を通じて基質代謝（呼吸）活性度では $1.5 \sim 110 \text{ mg O}_2/\text{gr SS} \cdot \text{hr}$ 、基質除去活性度は $60 \sim 675 \text{ mg BOD}/\text{gr SS} \cdot \text{hr}$ の範囲にあった。また、VSS 当りの基質除去能力、あるいは代謝能力を算定しても汚泥によつて相当変動があり、VSS が活性度の示標としては適切でないことを明らかにした。さらに微生物反応の進行する過程における活性度の変化は回分法で 1.5 倍、実際のエアレーションタンク内の位置的分布により 1.6 ～ 1.9 倍程度の開きがあった。これらの実測値は微生物反応の kinetics を考えるうえできわめて重要である。

第 6 章第 4 節では溶解性基質の除去速度および酸素吸収速度をあらわす速度式を提案した。この式は酵発反応式を基礎にしているが式中に活性度の示標を導入することにより微生物反応の特長である活性度の相違や変化をも考慮したことや汚泥からの基質の溶出を考慮した点が異なる。幾種類もの基質を用いた実験により、それぞれの基質に対して BOD_5 を示標とした場合の速度定数を求め提案した式の妥当性を確めた。さらに浮遊性有機物の存在が溶解性基質の除去や代謝におよぼす影響についても実験を重ね、基質除去に対しては僅かに阻害効果を示すが代謝についてはほとんど影響を示さないことを確かめるとともに、浮遊物が存在する場合の溶解性基質除去速度式あるいは全酸素吸収速度式を提示した。

第 5 節では活性汚泥の浄化能力が環境条件や基質の種類でいかに変わるかを活性度の変化や汚泥の沈降性などを示標にして検討した。環境変化としては温度、PH、阻害剤としての銅などの影響を検討した。また 14 種の基質を用いて培養した汚泥についてその状態の変化を観察した。この種の実験で問題となるのは汚泥の馴致、馴致ということである。活性汚泥のような混合微生物集団では馴致の効果は非常に大きいものであることを十分に考慮しておくことが必要である。実験の結果、温度馴致や PH 馴致の効果は非常に大きく、馴致しない汚泥と馴致汚泥とによつて温度や PH の影響が大きく変わった。温度馴致汚泥では温度 30°C で最大の活性度を示し、PH 馴致汚泥では広範囲の PH で高い活性度を維持した。また銅については汚泥濃度が大きな影響を与え、 Cu/ss 負荷が銅の影響を知る良い示標となつた。さらに培養基質の種類が変わつても汚泥は十分に増殖しその基質を十分に利用しうる汚泥に変化することが明らかとなつた。また好気性消化の過程における汚泥構成物質の変化についても分析を行ない、炭水化物が速やかに消費せられるが蛋白質や繊維質の分解はおくれることを確めた。

第 7 章第 6 節ではエアレーションタンクの巨視的混合モデルについて著者らの提案した式を示し、混合モデルと活性汚泥の微生物反応とを組み合わせ、溶解性基質を対象として、与えられた流入下水水質から処理水質を算定する理論式を導いた。この式は微生物反応が一次式か

零次反応式の場合しか解きえないが非定常状態においても計算が可能である。第4節に示した微生物反応式を一次反応式と零次反応式に近似し、完全混合と押し出し流れの簡単な例につきコンベンショナル法とステップエアレーション法の場合の処理水質の計算を行なった。一般に押し出し流れの方が完全混合より処理効率は良いが、流入水質の変動に対し完全混合は処理水質を均一化する作用を有している。

第7節ではまず実際の活性汚泥法による都市下水処理24時間連続試験成績の資料を集収しBODを中心にして流入水質と処理水質の応答関係をしらべ、処理成績を比較した。その結果活性汚泥法が正常に操作されている限り、処理水のBODが20 ppm以下に保ち得ることが確認された。つづいて第6節までの研究成果をもとにして活性汚泥法による下水浄化反応式を整理し、その結果にもとづいてコンベンショナル法を基準にした場合の各種活性汚泥法改良変法の浄化効率の比較を行なった。その結果、ハイレートハイローディング法、バイオソープション法、ステップエアレーション法、トータルオキシデーション法などはコンベンショナル法と同程度の浄化成績を得ることができる、ハイレートハイローディング法は処理成績を落すことなく、エアレーションタンクの容量を縮小することができる方法として注目される。ことなどを明示した。

また、活性汚泥法の設計、維持管理の示標としてのBOD/SS負荷についても解析を加え $(S_0 - BOD)/(a_1 \times ss)$ 負荷(a_1 :活性度)の合理性を強調した。

最後に活性汚泥法の処理限界を明確にし、上水処理を対象にした完全処理を行なうため、下水の第3次処理について触れ、その方法として急速ろ過、酸化池、化学酸化、吸着、凝集、イオン交換処理などの方法について検討を加えた。

結 論

第1節 本研究における主要な成果

本論文では上下水処理において重要な位置を占めている酸化処理として、上水の塩素殺菌処理、鉄、マンガンの除去（とくにマンガンの除去）、および活性汚泥法による下水浄化に関する研究を行なった。本研究の主要な成果をまとめここに要約する。

第1編は塩素殺菌処理の研究であり、第1章はその基礎研究である。すなわち、第1節では新しい観点として酸化還元電位から塩素処理を説明することを試み、従来比較的判別が困難であつた結合塩素と遊離塩素との関係が酸化還元電位を測定することにより容易に判別することができた。この結果を不連続点塩素処理に応用して不連続点の検出、塩素注入量の決定を容易にすることを明らかにした。

第2節は残留塩素の残留効果に関する研究であり、一度注入された塩素が時間の経過によつて減少する速度を種々の条件で実験、検討を重ね、残留塩素の消費速度はほぼ塩素濃度に比例する一次反応式にしたがうことを確めた。この研究は配水管内での必要残留塩素濃度を保持するための浄水場注入塩素量決定の基礎研究である。

第2章は塩素管理に対する応用研究であり、第3節は前塩素処理に関する研究である。すなわち、主として京都市、大阪市の実測資料を整理して前塩素処理における必要残留塩素濃度の決定を行なった。ろ過水で一応細菌学的に安全であるという立場を基準にとり、長谷川、末石らの方法を応用して、原水、沈後水、一般細菌数の組み分け別に、沈後水、ろ過水一般細菌数の頻度分布を求め、沈後水遊離残留塩素0.05 ppm以上、ろ過水遊離残留塩素0.1 ppm以上保つことが細菌学的な安全限界であることを明らかにした。

第4節では給配水施設の残留塩素と浄水場残留塩素との関係を、配水管網配置、流水経路、流量、流下時間および管内塩素消費速度などの関係から理論的に解析し、その関係を明らかにした。この場合、配水管網流量計算や残留塩素消費速度定数の決定が基礎となり、水理的因子と水質因子との関係を明確にすることができた。また実測資料をもとにして浄水場残留塩素と配水地区残留塩素との関係を統計的に整理し、給水栓の残留塩素が浄水場からの距離をパラメーターとした指数式であらわされることを明らかにした。最後に残留塩素が消費された場合の給水水質について論じタンク給水の問題点を指摘し、給配水タンクの塩素管理の必要性を強調

した。

第2編は接触酸化法を中心にした鉄、マンガン除去の研究である。

すなわち第3章は接触ろ過法によるマンガン除去の基礎的研究であり、第1節では本研究成果である改良接触ろ過法の特長として、(1)ろ材に2酸化マンガンをコーティングしたマンガン砂の開発、(2)酸化剤として塩素の利用、(3)再生、酸化を同時に行なつた連続式除マンガン、について述べた。

第2節は改良接触酸化法の理論的研究であり、まず鉄、マンガンの酸化を酸化還元電位から追求し、鉄、マンガンの形態とPHと酸化還元電位との関係を示したCharlotの図を引用して、酸化に必要な電位とその電位を持つ酸化剤を利用することにより理論的に酸化可能かどうかを判定する手法を示した。つづいて接触酸化における除マンガン化学反応式について検討を加え、 Mn^{++} と $MnO(OH)_2$ （マンガン砂）との反応により $MnOMnO_2$ や $Mn_3O_4(OH)_2$ を生じ、マンガン砂は除マンガン能力を失なうが酸化剤を加えることにより酸化されて再び $MnO(OH)_2$ となり、除マンガン機能を回復する反応式を提示した。最後にMn砂ろ床における物質収支の式と除マンガン化学反応式とから連続式接触ろ過における未ろ水Mn濃度とろ過水Mn濃度との関係をPH、ろ過速度、酸化剤濃度、Mn砂砂層厚、Mn砂のマンガン除去能力などの関係から導く理論式を定常状態において解いた。この式は接触ろ過法によるマンガン除去の設計、操作の基準となる式である。

第3節は改良接触酸化法の基礎実験や中間実験結果を述べたものであり、まずMn砂は砂の表面で $MnCl_2$ と $KMnO_4$ の反応を行なわせることにより製造した。除マンガン実験の結果(1)Mn砂の除マンガン能力は砂への $MnO(OH)_2$ 付着量に関係し、除マンガンに有効に作用する $MnO(OH)_2$ は表面の $MnO(OH)_2$ であり、全 $MnO(OH)_2$ 量の2.5～10.1%であること、(2)PH6.5、Mn0.7ppmの原水中のMnを0.00ppmまで除去するには、未ろ水残留塩素1.3ppmでは空間速度24.9以下、塩素1.5ppmでは空間速度27.7以下であること、(3)塩素消費量は再生酸化の化学反応式の理論値とはほぼ一致した、(4)空気酸化や緑藻類の同化作用によつても $MnOMnO_2$ の再生酸化反応は進行する、ことなどを明らかにした。最後に本節の実験資料を第2節で述べた理論式に代入し除マンガンおよび再生酸化の反応速度定数を求めた。

第4章第4節は鉄、マンガン、アンモニアなどを含む複雑な水の処理法とオゾン酸化の実験結果について述べた。鉄、アンモニアを含む場合にはまず除鉄処理としてエアレーション（塩素酸化）→凝集沈殿→砂ろ過を行ない、その後除マンガン処理を行なうことが望ましい。MH₃

—Nの存在は塩素の酸化力が弱められるから不連続点塩素処理を行なうことが必要である。またMn 砂は Mn^{++} に対しては効力があるがキレート結合力の強いキレートマンガンやコロイド性マンガに対してはあまり効力はない。またオゾン酸化は有望な除マンガンの1つと考えられ、とくに酸化された $MnO(OH)_2$ がオゾン酸化の触媒作用をもつので第6節で述べる汚泥接触式凝集沈殿装置を利用することが望ましい。さらにオゾン酸化は塩素酸化のように NH_3 —Nの存在によつて妨害されない点も有利となる。

第5節は著者らの開発した改良接触ろ過法を実施設に適用した場合の処理例について述べたものであり、直接関係した淀浄水場および助言を与えた伊丹の実例その他を示した。基礎実験で予測したとおりMn 砂の $MnO(OH)_2$ 付着度が高くなるにつれていずれの実例においても0.09 ppmまでの除マンガに成功している。ろ床のMn 砂の配列は上層に比重の小さいしかも粒径の大きいマンガ粒がならび、下層には比重は大きいが粒径が小さいマンガ砂となつてゐる。ろ床の $MnO(OH)_2$ の蓄積量は除マンガによる増加とろ床の洗浄による流出とによつて大体平衡に保たれ懸念されたろ材の肥厚による障害はなかつた。伊丹の場合は鉄、マンガ、アンモニアを含み、塩素注入→鉄の酸化→不連続点塩素処理→凝集沈殿→砂ろ過(除鉄)→Mn 砂ろ過(除マンガ)→(脱塩素)によつて完全な除鉄、除マンガに成功している。

第6節は改良接触ろ過法の除マンガの原理を汚泥接触式凝集沈殿池に適用した研究結果を述べたものであり、凝集沈殿池においても除マンガが成功することを実証した。この場合凝集剤として硫酸バンドなどを必要とするが鉄の存在によつてその量を減らすことができるので除鉄、除マンガを同時に行なう場合には有利となつてくる。

第7節では現在実用化されている除マンガ法を中心にして代表的な除マンガ法についての除去効率、経済性などについて比較を行なつた。比較の対象とした除マンガ法は① $KMnO_4$ 法、②塩素酸化法、③オゾン酸化法、④石灰ソーダ法、⑤マンガゼオライト法、⑥Mn 砂の接触ろ過法、⑦ $MnO(OH)_2$ 汚泥による接触沈殿法、⑧マンガンバクテリアなどの生物処理法、である。建設費、維持管理費、処理効率を含めた総合的な順位は表-2-(26)に示すとおりである。すなわち⑧は特殊な地域に限られるとして除外すると、マンガのみを処理する場合は⑥、⑦、④、⑤、③、①、②の順位となり、マンガ砂による改良接触ろ過法が最も有利となる。また鉄、マンガを含む場合には、⑦、⑥、④、③、①、⑤、②の順となり、 $MnO(OH)_2$ の接触沈殿法が最も有利となつた。ただしアンモニアの存在する場合は不連続点処理のため塩素を酸化剤とする方法はやや不利となる。またこれらの諸法のうち確実に0.00

ppm までの除マンガンができるのは⑥、⑤の接触ろ過法であつて他の方法では0.00~0.02 ppm 程度のMn が除去されずに残る場合が多い。

第3編は活性汚泥法微生物反応の研究である。第5章、第6章は活性汚泥微生物反応の基礎研究であり、活性汚泥による下水浄化機構を説明するための根本となる活性汚泥微生物反応式の研究である。すなわち、第1節は処理の対象となる下水有機物の示標に関する研究であり、BOD示標につき再検討を行ない、汚濁度示標として意義を有するBODも下水浄化反応における基質の示標として考える場合には、1) BODを溶解性のものと浮遊性のものとに分離して考えること、2) BOD値が同じであつてもBOD構成有機物の種類が異なれば浄化速度が異なるから、基質の種類を規定したうえでBODを微生物反応の示標とすべきであることを結論づけた。

第2節は活性汚泥という微生物集団の下水有機物浄化能力表示法およびその測定法の研究であり、基質(BOD)除去活性度と基質代謝(呼吸)活性度とに分け、測定条件について十分検討したうえで、PH 7.0、温度 20°C、基質濃度BOD₅ 1.000~1.500 ppm、汚泥濃度約1.000 ppm とし、それぞれ汚泥1g 1時間当りのBOD除去mg 数および実質酸素吸収量mg 数で両活性度を表示した。

第3節は種々の培養条件で得られた活性汚泥の活性度測定結果を示したものであり、活性度は基質の種類や汚泥の状態によつて大きく変わること示した。ここでとくに問題とせねばならないのは浄化反応の進行する過程における活性度の変化であつて回分法では時間経過により1.5倍、実際のエアレーションタンクの位相的分布により1.6~1.9倍の開きがあつた。

第6章第4節では基質をBOD、汚泥の浄化能力を活性度であらわすことにより、溶解性基質除去速度や酸素吸収速度をあらわす活性汚泥微生物反応式(3.50)や(3.62)を提案した。この式は活性汚泥の反応が複雑なため、かなり複雑な式となつてゐるが、実験を重ね式の妥当性を確めた。ここでは浮遊性有機物の代謝とその影響をも考慮している。

第5節は活性汚泥の浄化能力が環境条件や基質の種類によつてどのように変わるかを活性度の変化を中心として検討した。実験対象の環境変化はPH、温度、重金属イオンとしての銅、などであり、基質の種類の影響は14種の基質によつて行なつた。PHや温度、基質の種類などについては馴致の影響が大きく、馴致が十分行なわれている場合には相当広範囲のPH域や温度域あるいは基質の変化に対してもかなりの浄化能力を示した。また銅などの阻害物質の影響については阻害物質荷(阻害物/SS負荷)という示標がその影響を知るうえで重要である。

第7章は流通系における下水浄化反応の研究であり、第6節はエアレーションタンクの混合

モデルについて著者らのモデルを示し、活性汚泥の微生物反応式とを組み合わせる流入下水水質と処理水質との応答関係を示す計算式を誘導した。この式の成立は微生物反応が一次式か零次反応の場合に限られるが、混合が完全混合と押し出し流れとの場合について、ステツプ・エアレーション法とコンベンショナル法との処理効率の比較を行なった。

第7節は実施設における下水浄化機能に関する研究であり、まず都市下水活性汚泥処理成績を検討した。正確な資料を得るため24時間試験成績を用いた。その結果、活性汚泥法が正常に操作されている限りBOD 20 ppm 以下となることが確認された。しかしながら処理には限界があり、BODを零にすることはできない。また第6節までの研究成果をもとにして活性汚泥各種変法の理論的効率の比較を行なった。その結果モディファイド・エアレーション法を除いてコンベンショナル法と同程度の成績が得られるが、水質変動を緩和するステツプ・エアレーション法やエアレーション時間の短縮を汚泥濃度の増大で補うハイレートハイローディング法などが注目された。さらに設計・管理示標としてのBOD/SS 負荷についても検討を加え $(SO_1 - BOD) / (活性度 \times 汚泥量)$ 負荷の合理性を示した。

最後に活性汚泥法処理水の第3次処理について考察し、上水水質基準まで処理する方法として急速ろ過、化学酸化、凝集・吸着、酸化池、イオン交換処理などについて検討した。

第2節 結 語

以上、本論文では上下水の酸化処理の主要な問題である上水の塩素管理、除鉄、除マンガン法および活性汚泥法による下水浄化について述べ、第1節に示したような成果を収めることができた。ここで除マンガンについては三木暉一郎氏の教唆によるところが多い。しかしながら問題は本論文によつて解決されたわけではなく、さらに多くの研究課題が提供された。たとえば、給配水施設の塩素管理は水質因子と水量因子とを結びつけた第1歩であり、活性汚泥法においては活性度変化の原因究明、式表示、あるいは汚泥の自己消化現象のより正確な把握、活性汚泥の沈降性能と操作因子の関係追求などの問題が残っている。本研究成果を基礎としてこうした問題についてさらに追求してゆきたいと考えている。そうした研究の一部は着手しており、本論文は現在までの成果をまとめたものである。

終りにのぞみ本論文作成にあたり、終始熱心に御指導御鞭撻を賜った京都大学合田健教授には

じめとし、末石富太郎助教授、著者が京都市に在職中第1編、第2編とくに第2編の研究に対し直接御指導、御教示を得た三木暉一郎水質試験所長(当時)、水質試験所諸先輩、浄水場関係者および本研究に対しとくに協力された吉田作治、奥井英夫、西田薫、内田信一郎の諸氏に対し深甚の感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) R.E.Mckinney : "Microbiology for Sanitary Engineers", McGraw-Hill, (1962).
- 2) Leo, Walter : "Composition of Sewage and Sewage Effluents -parts 2", Water and sewage works, Reference No R-293, (1962).
- 3) 加藤三千夫, 田井慎吾, 広頼真久 : "下水中の有機物の定量とその意義(そのI) BODと有機物との関係", 水処理技術, Vol. 5, No 8, P. 9, (1964).
- 4) 田井慎吾 : "下水中の炭水化物の定量法", 用水と廢水, Vol. 6, No 5, P. 30, (1964).
- 5) H.Heukelekian, J.L.Balmat : "Chemical Composition of Particulate Fraction of Domestic Sewage", Sewage and Industrial Wastes, April, p. 413, (1959).
- 6) J.V.Hunter & H.Heukelekian : "The composition of Domestic Sewage Fractions", WPCF, Vol. 37, No 8, P. 1142~1163, (1965).
- 7) 京都市水道局 : "昭和38年度淀川水系水路汚濁防止のための調査, (京都市烏羽下水処理場内調査)", P. 45, 昭和39年3月.
- 8) T.R.Camp : "Water and Its Impurities", P. 241, Reinhold Pub. Corporation, (1963).
- 9) 本多淳裕, 中土井隆, 井上善介, 渡辺弘 : "水蒸気蒸留法ならびにエリューションクロマトグラフ法によるし尿中有機酸の分析", 水道協会雑誌, 第301号, P. 67, 昭和34年10月.
- 10) S.R.Hoover, J.Jasewic, N.Porges : "An Interpretation of the BOD Test in Terms of Endogenous Respiration of Bacteria", Sewage and Industrial wastes, Oct., P. 1163,

- (1953).
- 11) 萩原耕一, 平本和夫: "BODについて(そのⅣ)", 用水と廢水, Vol. 5, No. 6, P. 78~79, (1963).
 - 12) A. F. Gaudy, M. N. Bhatla, R. H. Follett, & F. Abu-Niaaj: "Factors Affecting the Existence of the plateau during the Exer-tion of BOD", WPCF, Vol. 37, April, P. 444, (1965).
 - 13) A. W. Busch: "BOD Progression in Soluble Substrates", Proc. 13th Ind. waste conf., Purdue Univ., Ext. Ser. 96, 54, (1959).
 - 14) J. A. Servizi and R. H. Bogan: "Thermodynamic Aspects of Biological Oxidation and Synthesis", WPCF, Vol. 36, No. 5, May, P. 607, (1964).
 - 15) P. L. McCarty: "Thermodynamics of Biological Synthesis and Growth", 2nd International Conf. on water pollution Research, Sec. II, No. 9 (1964).
 - 16) 合田健, 中西弘: "活性汚泥法ばつ氣槽の機能に関する研究(そのⅡ) - 微生物反応における汚濁性有機物の示標について -", 水道協会雑誌, 第354号, P. 9~20, 昭和39年3月.
 - 17) 左合正雄, 山口博子: "工場廢水に含まれる有機薬品の生物酸化の可能性", 下水道協会誌 Vol. 2, No. 11, P. 20~33, (1965. 4月).
 - 18) W. W. Eckenfelder, J. W. Hood: "Critical Evaluation of Routine sewage Analysis", Sewage & Industrial wastes, March, P. 138, (1950).
 - 19) 萩原耕一, 平本和夫: "BODについて(そのⅡ)", 用水と廢水, Vol. 5, No. 3, P. 52, 53, (1963).
 - 20) 洞沢勇, 鈴木和郎: "屠場排水のBODとCODの相関について", 第13回水道協会上下水道研究発表会講演概要集 P. 252, 253, (1962).
 - 21) P. E. Gaffney, H. Heukelekian: "Biochemical Oxidation of the Lower Fatty Acids", WPCF, Vol. 33, No. 11, P. 1171, (1961).
 - 22) 加藤三千夫: "活性汚泥の下水浄化能力の示標に関する実践", 水処理技術, Vol. 6, No. 7, (1965).

- 23) 寺沢克夫, 吉野照, 町田隆彦: "活性汚泥処理における汚泥生成について",
下水道協会雑誌, Vol. 2, 版 16, 9月, P. 30, (1965).
- 24) 合集修一, 戸田清, 石田竜子: "活性汚泥法におけるBOD減少機構について",
第13回下水道協会上下水道研究発表会講演集, P. 244, 245, (1962).
- 25) P. S. S. Dawson, Jenkins: "The Oxygen requirements of Activated Sludge, determined by manometric methods, II chemical Factors Affecting Oxygen Uptake", Sewage & Industrial wastes, Vol. 22, 版 4, (1950).
- 26) T. R. Camp: "Water and Its Impurities", Reinhold Publishing Corporation, P. 219~286, (1963).
- 27) たとえば, W. W. Eckenfelder, D. J. O'Connor: "Biological Waste Treatment", Pergamon Press, (1961).
- 28) 片桐英郎編: "生化学講座10 微生物の生化学I", 共立全書, 昭和35年11月.
- 29) G. Lenhard, L. D. Nourse and H. M. Schwarz: "The measurement of Dehydrogenase Activity of Activated Sludges", 第2回国際水質汚濁研究会議論文集, II-9, (1964).
- 30) 橋本奨, 小林祥伸, 白庄司宏: "下水ならびに活性汚泥試験方法の2,3の検討(II)", 下水道協会雑誌, 第335号, P. 58~63, 昭和37年8月.
- 31) R. E. McKinney: "Microbiology for Sanitary Engineers", McGraw-Hill P. 58, (1962).
- 32) C. E. Keefer and J. Meisel: Sewage and Industrial wastes, Vol. 27, 版 3, P. 982, (1951).
- 33) 植村定治郎, 福見秀雄, 柳田友道編: "微生物生理学", 朝倉書店, 昭和35年1月.
- 34) A. E. Humphrey: "生物化学工学に関するA. E. Humphreyの論義", 發酵工学雑誌, Vol. 42, 版 4, P. 272, (1964).
- 35) たとえば, E. L. Gaden: "Aeration and Oxygen Transport in Biological System-Basic Considerations", Biological treat. of Sewage and Industrial wastes, Vol. I, Reinhold, New York, (1956).
- 36) 橋本奨: "実際の大型散気式旋回流ばつ気槽のばつ気性能について",

生物化学工学シンポジウム講演予講集, P. 54~59, 昭和37年日本發酵工学大会
(昭37.11)

- 37) G.M.Fair, R.S.Gemmell, H.N.Myrick: "Power Dissipation in Biological Flocculation", 第2回国際水質汚濁研究会議論文集, II-10, (1964).
- 38) 南部祥一: "活性汚泥量の変化について", 第20回土木学会学術講演会 P.116-1 (昭和40年5月).
- 39) M.Dixon and E.C.Webb: "Enzyme", 2ed., Longmans (1964).
- 40) J.Monod: "The Growth of Bacteria Cultures", Ann. Rev. Microbial, Vol. 3, P. 371, (1949).
- 41) T.M.Garrett, C.N.Sawyer: "Kinetics of Removal of soluble BOD by Activated sludge", Proc. 7th Industr. Waste. conf. P. 51~77, Purdue Univ. (1952).
- 42) I.S.Wilson: "Concentration Effects in the Biological Oxydation of Trade Wastes", Advance in Water Pollution Research Vol. 2, P. 27~41, Pergamon Press, (1962).
- 43) Cohen & J.Monod: "Bacterial Permease", Bacteriological Reviews, Vol. 21, P. 169~194, (1957).
- 44) A.L.Downing, H.A.Painter, & G.Knowles: "Nitrification in the Activated sludge Process", J. of Inst. of Sewage Purification Part II, P. 142, (1964).
- 45) Katz & G.A.Rohlich: "Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes", Vol. I, P. 66~87, Reinhold pub. corp. (1956).
- 46) A.F.Gaudy & R.S. Engelbrecht: "Quantitative & Qualitative-shock Loading of Activated sludge system", WPCF, Vol. 33, No. 8, P. 800~815, (1961).
- 47) 秋山高, 佐藤孝彦: "活性汚泥によるアミノ酸分解について", 水道協会雑誌, 第330号, P. 61~68, 昭和37年3月.
- 48) R.E.Mckinney etc: "Metabolism of Low molecular weigh

- alcohols by Activated sludge," Sewage & Industrial wastes, Vol. 27, No. 5, P. 728~735, (1955).
- 49) 萩原耕一, 平本和夫: "BODについて, そのⅦ", 用水と廢水, Vol. 5, No. 12, P. 48~50, (1963).
- 50) A. D. Hershey & J. Bronfenbrenner: "J. gen. physiology, Vol. 27, P. 721, (1938).
- 51) D. R. Washington, and J. M. Symons: "Volatile sludge Accumulation in Activated sludge systems", WPCF, Vol. 34, No. 8, P. 767~790, (1962).
- 52) 川島 普: "上下水道処理施設の汚泥管理に関する基礎的研究", 京都大学学位論文, 昭和34年9月.
- 53) 須藤隆一, 杉本一夫, 大越芳男, 秋野由成: "活性汚泥の活性度の測定", 下水道協会誌 Vol. 2, No. 16, P. 22~36, 昭和40年9月.
- 54) 柳田友道: "微生物培養におけるageの問題", 化学と生物, Vol. No. 7, P. 10~18, (1963).
- 55) 小林次郎: "Apparent age に関する培養模型とその連続培養への応用", 昭和38年度日本醸酵工学会・生物化学工学シンポジウム予講集, P. 57~59, 昭和38年11月.
- 56) 合葉修一, 原正幸: 東大応用微生物研究所第5回シンポジウム発表, (1963).
- 57) 合田健, 中西弘: "活性汚泥の代謝活性", 第1回衛生工学研究討論会講演論文集, P. 30~40, (1964年12月).
- 58) W. C. Westgarth, F. T. Sulzer, & D. A. Okun: "Anaerobiosis in the activated sludge process", 第2回国際水質汚濁研究会議論文集, II-3, (1964).
- 59) K. J. Laidler: "The chemical kinetics of Enzyme Action", Oxford Univ. press, (1958).
- 60) P. D. Boyer, H. Lardy, & K. Myrback: "The Enzyme", Vol. 1, Academic Press, (1959).
- 61) 宗宮功: "エアレーションタンクの流動と酸素収支機構の研究", 京都大学修士論文, 昭和39年3月.

- 62) 宗宮功: "酸素供給率に対するエアレーションタンクのスケール効果", 第1回衛生工学研究討論会講演論文集(土木学会), (1964).
- 63) A.F.Gaudy & B.G.Turner: "Effect of Air-flow Rate on Response of Activated sludge to quantitative Shock Loading", WPCF, Vol.36, No.6, P.767~781 (1964).
- 64) R.E.Mckinney: "Mathematics of Complete-Mixing Activated sludge", ASCE, Sanitary Engineering Division, P.87~113, (May 1962).
- 65) J.Monod: "The Growth of Bacteria Cultures", Ann., Rev., Microbial, Vol.3, P.371, (1949).
- 66) M.J.Stewart & H.F.Ludwig: "Theory of the MAS waste water Treatment Process", Water & Sewage works, Feb, P.53, (1962).
- 67) 保野健治郎: "活性汚泥の基礎浄化因子について", 京都大学修士論文 昭和38年3月.
- 68) E.S.Zollinger, P.L.Busch & W. Stumm: "Kinetics of Aerobic Removal of Organic Wastes", ASCE, Sanitary Engineering Division, August, P.107~113, (1964).
- 69) 岩井重久, 大塩敏樹, 北尾高嶺: "活性汚泥浄化機構に関する2,3の考察", 土木学会 第20回年次学術講演会講演概要集Ⅱ-115, (1965).
- 70) G.M.Fair and P.C.Geyer: "Water Supply and waste Disposal" 3ed, John wiley & Sons, Inc. (1958).
- 71) G.M.Fair and E.W.Moore: "Mathematical Formulation of the course of Digestion", Sewage works Journal, Vol.4, P.429, (1932).
- 72) 照井亮造, 岡崎光雄: "槽間移動における滞留率-活性分布について", 醸酵工学雑誌, Vol.42, No.5, P.320~328, (1964).
- 73) 三村精男, 有馬素, 田中久治, 寺本四郎: "連続醸酵によるグルタミン酸生産に関する研究(第3報)細胞活性の分布とその連続醸酵系設計への応用", 醸酵工学雑誌, Vol.42, No.2, P.70~78, (1964).
- 74) H.F.Ludwig, et. al: "Theory, Design and Operation of the Ratecl Aeration waste water Treatment Process", Prepared

- for Chicago pump, P. 39, (1960).
- 75) C.V. Marion and G.W. Malaney : "The oxidation of Aliphatic Compounds by *Alcaligenes Faecalis*," WPCF, Vol. 35, No. 10, P. 1284 (1963).
 - 76) 合田健, 中西弘, 吉田作治 : "活性汚泥の自家呼吸と粘性度," 昭和38年度土木学会関西支部年次学術講演会講演概要集, P. 139, (1963).
 - 77) 同報, 他編 "続ワールブルグ検圧計," 3rd, 南江堂, P. 240, 241, 昭和36年9月.
 - 78) 植村定治郎他編 : "微生物生理学," 朝倉書店, P. 258~264, 昭和35年1月.
 - 79) 高野光男, 岡田弘輔, 照井堯造 : "下水の微生物処理にかんする基礎的研究その2," 日本發酵工学会大会, 生物化学工学シンポジウム講演集, P. 110~113, (1965).
 - 80) N.C. Sawyer : "Results of Feeding Experiments to Determine the Effect of the Variables Temperature and Sludge Concentration," Sewage works Journal, Vol. 22, No. 2, P. 913, (1944).
 - 81) K. Imhoff : "Taschenbuch der Städtewässerung," 15th ed., P. 121, (1954).
 - 82) F.J. Ludzack, R.B. Schaffer and M.B. Ettinger : "Temperature and Feed as Variables in Activated Sludge Performance," WPCF., Vol. 33, No. 2, P. 141, (1961).
 - 83) C.E. Keffer : "Temperature and Efficiency of the Activated sludge Process," WPCF., Vol. 34, No. 9, P. 1186, (1962).
 - 84) R.E. McKinney : "Microbiology for Sanitary Engineers," McGraw Hill, (1962).
 - 85) W.W. Eckenfelder & D.J. Oconner : "Biological waste Treatment," P. 69, (1961).
 - 86) C.R. Walter : "The operator's corner—Effect of high PH on Trickling Filter performance," Sewage & Industrial wastes, Vol. 31, No. 12, P. 1419, (1959).
 - 87) P.C.G. Isaac : "Waste Treatment," Pergamon Press, (1960).
 - 88) W.O. Pipes : "PH Variation and BOD removal in stabiliza-

- tion, Ponds', WPCF, Vol. 34, No. 11, P. 1140, (1962).
- 89) 京都市水道局: 昭和38年度下水水質試験成績。
- 90) 植村定治郎, 福見秀雄, 柳田友道: "微生物生理学", P. 758, 朝倉書店, (昭和35年1月)。
- 91) G. Lenhard et al: "The measurement of dehydrogenase Activity of Activated sludge", 第2回国際水質汚濁研究会議講演論文集, P. 24~28, 東京, 8月(1964)。
- 92) M. B. Ettinger et al: "Effects of copper on Aerobic biological sewage Treatment", WPCF, Vol. 35, No. 2, P. 227~241(1963)。
- 93) H. Heukelekian and I. Gellman: "Studies of biochemical oxidation by direct method—IV Effect of Toxic metal ions on Oxidation", Sewage and Industrial wastes, Vol. 27, No. 1, P. 70~84, (1955)。
- 94) E. F. Barth, M. B. Ettinger, B. V. Salotto and G. N. McDermott: "Summary Report on the Effects of Heavy Metals on the Biological Treatment Processes", WPCF, Vol. 37, No. 1, P. 86, Jun, (1965)。
- 95) 魚住武司, 有馬啓: "微生物の自己消化について", 化学と生物, Vol. 3, No. 11, P. 9~14, (1965)。
- 96) "Review of the Contact stabilization and Aerobic Digestion Processes", Walker Process Equipment Inc.
- 97) 加藤三千夫: "下水污泥の好気性消化処理について", 水道協会雑誌, 第343号, P. 31~34, 昭和38年4月。
- 98) 洞沢勇, 村田清美, 江崎友康: "下水污泥の好気性処理に関する研究", 水道協会, 第14回上下水道研究発表会講演集, P. 260, 昭和38年。
- 99) 蔵田久輝: "実験栄養化学", いずみ書房, P. 43~65, 昭和36年11月。
- 100) R. B. Grieves, W. F. Milbury, & W. O. Pipes: "A Mixing Model for Activated sludge", 18th Industrial waste Conference Bulletin, Purdue University, Lafayette, Indiana, (1963)。
- 101) W. O. Pipes, R. B. Grieves: "Comparison of the Axial Disper-

sion and Volume Apportionment Methods for Describing Mixing Conditions in an Aeration Tank", 19th Industrial waste Conference Bulletin, Purdue University, Lafayette, Indiana, (1964).

- 102) 高松武一郎, 中西英二, 内藤正明: "ばつ気そう効率におよぼす流体混合の影響", 第19回土木学会年学術講演会講演予稿集Ⅱ-103, 昭和39年5月。
- 103) T. Goda and H. Nakanishi: "Mixing and Microbial Kinetics of Activated sludge Process", The Memoris of the Faculty of Engineering, Kyoto University, Vol. xxvii, Part I P. 31~46, Jan. (1965).
- 104) O. Levenspiel: "Chemical Reaction Engineering", Chapter 9, John. wiley, (1962).
- 105) 化学工学協会編: "解説反応工学", P. 142~146, 積書店 (1959).
- 106) 江口彌: "流通系装置における逆混合(1), (2), (3)", 化学装置, 11月号, 12月号, 1月号, (1961, 1962).
- 107) 宮内照勝: "流系操作と混合特性", 新化学講座14, P. 12, 日刊工業新聞社。
- 108) 森下典昭: "エアレーションタンクの混合に関する実験的研究", 未発表。
- 109) 大橋文雄: "都市下水処理に関する2,3の技術的問題", 京都大学学位論文 (1961年 6月)
- 110) H. F. Ludwig, et, al: "Theory, Design, and Operation of the Rated Aeration waste-water Treatment Process", Chicago Pump (1960).
- 111) 松丸勲: "下水処理能力の向上に関する研究", 関西医科大学雑誌 第13巻, 第2号 P. 242~273, 昭和36年7月。
- 112) 日本水道協会編: "新しい下水処理方法調査専門委員会総合報告書", 日本水道協会 昭和36年8月。
- 113) 日本下水道協会編: "公共下水道統計(第20号)", 日本水道協会, 昭和40年3月。。
- 114) 大阪市水道局水質試験所: "昭和38年度調査報告ならびに試験成績, 第15集", 昭和40年10月。
- 115) 京都市水道局: "水質試験年報 第15集, (昭和37年度)"
- 116) 近畿地方建設局: "淀川—その水質の将来—" P. 17, 昭和40年5月,

- 117) 山本保晴：『下水処理水の工業用水への利用』，下水道協会誌，Vol.2, No. 19, P. 9～25, (1965)。
- 118) 沢田敬一：『活性汚泥法処理下水の急速砂ろ過について』，用水と廢水，Vol.2, No. 1, P. 59～66, 昭和35年1月。
- 119) 沢田敬一：『日本における活性汚泥法処理下水利用度の将来性』，用水と廢水，Vol.2, No. 6, P. 43～54, 昭和35年6月。
- 120) 合田健，中西弘：『急速ろ過の前処理効果指標について』，水道協会雑誌，第339号，P. 71～77, 昭和37年12月。
- 121) 野口喜三雄，加藤竜夫：『都市および工場排水のオゾン処理』，水処理技術 Vol.2, No. 6, P. 47, (1961)。
- 122) 津田松苗：『汚水生物学』，北隆館，P. 224, (1964)。
- 123) 洞沢勇：『汚水処理施設の改善に関する研究』，日本住宅公団報告書，P. 11, 昭和38年。
- 124) J. アロポー(中内克昌訳)：『オゾンと純水』，水道公論，Vol.2, No. 9, P. 30～33(1966)。